

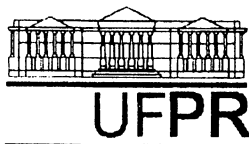
ANA CLAUDIA ARIAS

**CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE ÓXIDO  
DE ESTANHO E SUA UTILIZAÇÃO EM DIODOS  
EMISSORES DE LUZ ORGÂNICOS**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da UFPR como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Ciências, sob a orientação do Prof. Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen.

CURITIBA

1997



Ministério da Educação e do Desporto  
Universidade Federal do Paraná  
Setor de Ciências Exatas  
Curso de Pós-Graduação em Física

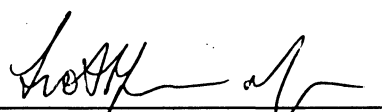
**ATA DA DEFESA DE TESE DE MESTRADO DE ANA CLAUDIA ARIAS**

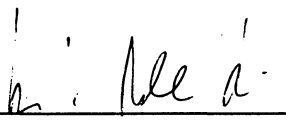
**TÍTULO DA TESE: "CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE ÓXIDO DE ESTANHO E SUA UTILIZAÇÃO EM DIODOS EMISSORES DE LUZ ORGÂNICOS"**


**Em sessão pública de Defesa de Tese, iniciada às nove horas, nesta data, após um Seminário sobre o assunto da Tese e arquição pela Banca, esta decidiu atribuir Conceito A.**

**Curitiba, 07 de julho de 1997**

**Banca Examinadora:**

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Ivo Alexandre Hümmelgen**  
**Presidente/Orientador**

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Luiz Vicente A. Scalvi**  
**D.F./UNESP**

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Marcelo Aguiar Alves da Silva**  
**D.Q./UFPR**

## **Apresentação**

Nesta dissertação é apresentado de forma detalhada o estudo feito sobre as características de filmes finos de Óxido de Estanho. Esses filmes são transparentes e possuem baixa resistência elétrica o que faz com que estes materiais possam ser utilizados como um bom contato elétrico. São apresentados também os resultados obtidos para diodos emissores de luz nos quais o Óxido de Estanho foi utilizado como contato elétrico.

Um diodo emissor de luz é um dispositivo que emite a luz gerada dentro de um semicondutor. Para que luz seja gerada neste dispositivo é necessário o uso de dois contatos elétricos sendo que um deles deve emitir elétrons para dentro do semicondutor. O outro contato deve emitir buracos ( cargas positivas ) para dentro do semicondutor. O semicondutor fica entre estes dois contatos elétricos, por este motivo é comum o uso do termo estrutura sanduíche para se referir a estrutura deste dispositivo. Quando os elétrons e os buracos se encontram dentro do semicondutor ocorre a produção de luz. Usualmente um metal é utilizado como contato responsável pela injeção de elétrons. Sendo assim o outro contato deve ser transparente para permitir a saída da luz produzida dentro do dispositivo.

Os diodos emissores de luz produzidos neste trabalho foram obtidos utilizando-se uma nova classe de materiais semicondutores. Estes materiais orgânicos recebem o nome de polímeros conjugados. Polímero é o nome dado a um material formado por longas cadeias de moléculas orgânicas ligadas. O uso destes polímeros conjugados viabiliza a construção de dispositivos flexíveis e de grande área ativa ( área que emite luz). Apresentando ainda a vantagem de tornar o custo destes dispositivos menor e de ser um material reciclável.

Atualmente existem várias indústrias que financiam a produção de dispositivos onde polímeros são utilizados no lugar de semicondutores inorgânicos, como o Silício por exemplo.

Sendo que num futuro próximo estes materiais serão utilizados em relógios, painéis, televisões e até mesmo em brinquedos.

No presente trabalho os filmes de Óxido de Estanho foram utilizados como contato transparente em diodos emissores de luz, sendo que o polímero utilizado foi o PPV (Poly *p*-fenileno vinileno). Além da construção destes dispositivos foram investigadas as propriedades da junção PPV/Óxido de Estanho. Com esta investigação foi possível verificar que o Óxido de Estanho injeta tanto elétrons como buracos no polímero. Com isso pode ser proposto uma nova estrutura de diodo emissores de luz, utilizando novos materiais como contatos elétricos. Sendo que estes novos materiais são estáveis e podem aumentar o tempo de funcionamento destes dispositivos.

## **Agradecimentos**

Muitos acontecimentos foram fundamentais para que o meu interesse se voltasse para a pesquisa em Física. Em primeiro lugar não teria terminado meu curso de graduação se não tivesse sido aluna do Professor Ivo no início do curso. Porque com ele que eu aprendi a estudar e percebi que o sucesso estava diretamente ligado ao esforço e à seriedade. Naquela época não tinha a maturidade suficiente para perceber isto e agradecer, hoje percebo que um pequeno “trauma” foi um grande passo para meu desenvolvimento. Em segundo lugar não teria entrado para este grupo de pesquisa se não tivesse conhecido minha grande amiga Lucimara Stolz Roman, pessoa apaixonada pela pesquisa, que me contagiou e mostrou o quanto importante e divertido seria trabalhar com estas “melequinhas” chamadas polímeros.

Ao iniciar o trabalho algumas pessoas me ajudaram muito e esta é a oportunidade que tenho de agradecê-las.

Novamente agradeço ao Professor Ivo Alexandre Hümmelgen pela orientação, motivação e interesse durante todo o trabalho, principalmente nos agradáveis finais de semana. Agradeço a liberdade com que pude trabalhar e também a sua exigência na hora de escrever esta dissertação.

A Luluzinha ( Lucimara) agradeço a paciência com que me ensinou as coisas mais básicas deste trabalho e também ao grande incentivo nas horas mais difíceis. Agradeço também a amizade, companheirismo e dedicação.

Ao professor Francisco Nart, a Laura Péres e Eduardo Lemos de Sá do Instituto de Química de São Carlos, agradeço pela doação e síntese do polímero utilizado na pesquisa (PPV).

Ao amigo Edson M.Kakuno, agradeço todas as vezes que deixou o seu trabalho de lado para me ajudar com alguns problemas técnicos e pessoais.

Agradeço a ajuda dos amigos Edson e Rene nas sacrificadas medidas de Efeito Hall. E ao professor Wilson Marques Junior agradeço por ter tirado as lindas fotos do LED.

Ao amigo e professor Marcio H.F.Bettega agradeço pelas “caronas” e também por todas as conversas de desabafo.

Gostaria ainda de agradecer a todos os intergrantes:

- do Laboratório de Materiais, onde as pesquisas foram realizadas.
- do Centro de Microscopia Eletrônica.
- do Laboratório de Espectroscopia de UV visível e infravermelho (Departamento de Química).
- da Oficina Mecânica (Departamento de Física).
- do curso de Pós-Graduação do Departamento de Física, principalmente aos companheiros de grupo ( Marlus, Joaquim e Ricardo) que compartilharam todos os problemas e vitórias.

Agradeço aos meus pais por todo o incentivo dado, mesmo sem entender muito bem o que eu tanto fazia dentro de um laboratório.

E agradeço ainda ao Marcos que foi quem pacientemente ouviu todas as reclamações, compartilhou todos os medos, ansiedades e as alegrias.

Agradeço a CAPES pelo apoio financeiro.

## **Resumo**

Nesta dissertação apresenta-se a caracterização das propriedades elétricas e ópticas de filmes finos de Óxido de Estanho ( TO ), bem como as técnicas utilizadas nessa caracterização. Os filmes de TO são utilizados como contato injetor de elétrons e buracos em diodos emissores de luz (LEDs) orgânicos, nos quais a camada ativa emissora de luz é constituída por um polímero semiconductor, PPV ( poli p-fenileno vinileno). Faz-se uma análise qualitativa do processo de injeção de cargas na interface TO/PPV, utilizando-se uma analogia com junções isolante/semiconductor conhecidas. Verifica-se que a injeção de elétrons é mais eficiente que a injeção de buracos na interface TO/PPV.

## **Abstract**

In this dissertation the characterization of electrical and optical properties of tin oxide thin films (TO) is presented , as well as the techniques used in this characterization. The TO films are used as electron and hole charge injection contacts of organic light emitting diodes (LEDs). The electroluminescent polymer layer is constituted by PPV (Poly p-phenylene vinylene) in its pristine form. Using an analogy with known Insulator/Semiconductor junctions qualitative analysis of the charge injection at the TO/PPV interface is made. It is verified that electron injection presents higher efficiency than hole injection in the TO/PPV interface.

## ÍNDICE

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>01</b>
1.1 Filmes Finos de Óxido de Estanho	05
1.2 Polímeros Conjugados	07
1.3 Injeção de Elétrons na interface Metal/Polímero	14
1.4 Junção Metal-Isolante-Semicondutor	17
<b>2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b>	<b>22</b>
2.1 Preparação do Filme de Óxido de Estanho	22
2.2 Medida da Condutividade Elétrica	23
2.3 Medida da Densidade de Portadores	27
2.4 Medida da Transmitância Óptica	31
2.5 Preparação do Filme de PPV	34
<b>3. RESULTADOS</b>	<b>36</b>
<b>4. DISCUSSÃO</b>	<b>52</b>
4.1 Filmes de Óxido de Estanho	52
4.2 Filmes de TO como contato elétrico em LEDs	56
4.3 Injeção de Elétrons na interface TO/PPV	60
4.3 Injeção de Buracos na interface TO/PPV	65



<b>5.CONCLUSÃO</b>	<b>70</b>
<b>APÊNDICE A</b>	<b>71</b>
<b>APÊNDICE B</b>	<b>74</b>
<b>APÊNDICE C</b>	<b>75</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>76</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS E TABELAS

<b>Figura 1.1</b> Estrutura de Bandas e estrutura esquemática de um LED, onde o contato de ITO está positivamente polarizado.	03
<b>Figura 1.2</b> Célula Unitária do Óxido de Estanho; O indica átomos de oxigênio e Sn indica átomos de Estanho <sup>[55]</sup> .	06
<b>Figura 1.3</b> Estrutura de Bandas do Óxido de Estanho, medida da transição direta da banda proibida <sup>[53]</sup> .	07
<b>Figura 1.4</b> Representação da cadeia linear do poliacetileno	08
<b>Figura 1.5</b> Esquema de Bandas para a cadeia linear do poliacetileno. (a) Representação da Zona de Brillouin, (b) Representação de uma banda semipreenchida, no espaço real.	09
<b>Figura 1.6</b> Representação da Cadeia do poliacetileno rearranjada pela Relaxação de Peierls.	09
<b>Figura 1.7.</b> Esquema de bandas para o poliacetileno após a Relaxação de Peierls. (a) Representação das zonas de Brillouin, (b) Bandas no espaço real.	10
<b>Figura 1.8</b> Representação da cadeia do Poliacetileno .	11
<b>Figura 1.9</b> Estrutura de bandas para o poliacetileno após a relaxação de Peierls e Jahn-Teller. (a) Zonas de Brillouin. (b) Bandas no espaço real.	11
<b>Figura 1.10</b> Representação de alguns polímeros conjugados que vem sendo sintetizados atualmente <sup>[25]</sup> .	13
<b>Figura 1.11</b> Barreira de Potencial Triangular existente na interface metal/polímero .	15
<b>Figura 1.12</b> Diagrama de Energia para uma junção MIS ideal, no equilíbrio <sup>[63]</sup> .	18
<b>Figura 1.13</b> Diagrama de Energia para junção MIS, com uma diferença de potencial positiva aplicada sobre o metal em relação ao semicondutor <sup>[63]</sup> .	19

<b>Figura 1.14</b> Diagrama de bandas para junção MIS com uma diferença de potencial negativa aplicada sobre o metal <sup>[63]</sup> .	20
<b>Figura 1.15</b> Estrutura de bandas para junção MIS, apresentando uma camada de inversão próximo a superfície do semiconductor <sup>[63]</sup> .	21
<b>Figura 2.1.</b> Esquema utilizado para a medida da resistividade.	24
<b>Figura 2.2</b> Circuito equivalente para medida quatro pontas <sup>[66]</sup> .	25
<b>Figura 2.3.</b> Esquema utilizado na medida $I \times V$ .	26
<b>Figura 2.4</b> Esquema utilizado para a medida do Efeito Hall.	28
<b>Figura 2.5.</b> Figura utilizada na determinação do tamanho da banda proibida.	33
<b>Figura 2.6.</b> Geometria utilizada na obtenção dos Diodos Emissores de Luz. (a) Contatos de TO. (b) Região da amostra onde será depositado o precursor do PPV. (c) Deposição dos contatos metálicos sobre o filme de PPV.	34
<b>Tabela I.</b> Resultados obtidos para filmes de TO depositados a 550°C	37
<b>Tabela II.</b> Resultados obtidos para filmes de TO depositados a 400°C	37
<b>Tabela III.</b> Resultados obtidos para filmes de TO depositados a ( 550°C + 400 °C )	37
<b>Figura 3.1.</b> Variação da resistência de filme com o tempo, medida feita no escuro e com iluminação de luz branca, a temperatura ambiente, com contatos de alumínio.	38
<b>Figura 3.2.</b> Variação da resistência de filme em relação ao tempo. Amostras de TO com contatos de Al	39
<b>Figura 3.3.</b> Curva $I \times V$ para amostra de TO com contato de Au.	40
<b>Tabela IV -</b> Resultados obtidos para a densidade de portadores e mobilidade de filmes de Óxido de Estanho.	41
<b>Figura 3.4.</b> Espectro de Transmissão dos filmes de Óxido de Estanho.	41
<b>Figura 3.5</b> Determinação do valor da banda proibida para os filmes de TO.	42
<b>Figura 3.6.</b> Micrografia eletrônica dos filmes de TO depositados a 400°C.	43

<b>Figura 3.7.</b> Micrografia eletrônica dos filmes de TO depositados a 550°C.	44
<b>Figura 3.8.</b> Micrografia eletrônica dos filmes de TO com dupla camada (550°C + 400°C)	44
<b>Figura 3.9.</b> (a) Curva Característica, $I_xV$ , para diodos emissores de luz com a estrutura TO(550°C)/PPV/Al. (b) Gráfico de Fowler-Nordheim modificado para TO negativamente polarizado em relação ao eletrodo de Al. (○) Medida Experimental, (---) curva teórica utilizando o modelo expresso pela equação (3).	46
<b>Figura 3.10.</b> (a) Curva Característica, $I_xV$ , para diodos emissores de luz com a estrutura TO(550°C+400°C)/PPV/Al. (b) Gráfico de Fowler-Nordheim modificado para TO negativamente polarizado em relação ao eletrodo de Al. (○) Medida Experimental, (---) curva teórica, utilizando o modelo expresso pela equação (3).	48
<b>Figura 3.11</b> Curva $I_xV$ , para diodo com estrutura TO(550°C)/PPV/Al. Medidas feitas sob iluminação de lâmpada de He e no escuro.	49
<b>Figura 3.12.</b> (a) Curva Característica, $I_xV$ , para diodos emissores de luz com a estrutura TO(550°C+400°C)/PPV/PANI(10%). (b) Gráfico de Fowler-Nordheim modificado para TO positivamente polarizado em relação ao eletrodo de PANI. (○) Medida Experimental, (--) curva teórica, utilizando o modelo expresso pela equação (3).	50
<b>Tabela V</b> Resumo das Propriedades Observadas dos dispositivos caracterizados	51
<b>Figura 4.1</b> Morfologia apresentada por filmes de TO obtidos em trabalhos anteriores, (a) 400°C, (b) 550°C e © ( 560°C + 400°C ) <sup>[48]</sup> .	54
<b>Figura 4.2</b> Fotografia de um LED com estrutura TO/PPV/Al. (a) LED que apresenta pequenos curtos circuitos no eletrodo de TO, (b) LED que apresenta um grande curto-circuito.	56
<b>Figura 4.3</b> Fotografia de um LED, com estrutura TO/PPV/Al, onde o TO está positivamente polarizado em relação ao contato de alumínio	58

<b>Figura 4.4</b> Fotografia de um LED com estrutura TO/PPV/PANI, onde o TO está negativamente polarizado em relação ao contato de polianilina.	60
<b>Figura 4.5</b> Esquema de bandas para a junção TO/PPV/Al no equilíbrio, junção não-ideal.	61
<b>Figura 4.6</b> Estrutura de bandas para a junção TO/PPV/Al, com uma diferença de potencial negativa aplicada sobre o metal em relação ao TO.	62
<b>Figura 4.7</b> Estrutura de bandas para a junção TO/PPV/Al, com uma diferença de potencial positiva aplicada sobre o metal em relação ao TO.	63
<b>Figura 4.8</b> Esquema de bandas para a junção TO/PPV/PANI no equilíbrio.	65
<b>Figura 4.9</b> Estrutura de bandas para a junção TO/PPV/PANI, com uma diferença de potencial positiva aplicada sobre o TO em relação à PANI.	66
<b>Figura 4.10</b> Estrutura de bandas para a junção TO/PPV/PANI, com uma diferença de potencial negativa aplicada sobre o TO em relação à PANI.	68

# 1 - Introdução

O termo polímero, em geral não é muito conhecido pela comunidade física, até porque nos cursos de graduação fala-se pouco destes materiais e, quando se toca no assunto, os polímeros são tratados como materiais isolantes utilizados para fazer embalagens ou recobrir fios condutores elétricos.

Este fato é compreensível, pois foi apenas em 1977 um grupo de pesquisadores de Santa Barbara (USA) descobriu que o polímero poliacetileno poderia se tornar um material condutor se fosse dopado com iodo<sup>[1,2]</sup>. Esta descoberta fez com que o interesse de muitos pesquisadores se voltasse para estes materiais, pois tratam-se de materiais baratos, flexíveis, facilmente produzidos em laboratórios ou em escala industrial e além disso apresentam uma enorme lista de aplicações na indústria, principalmente na indústria optoeletrônica<sup>[3-5]</sup>.

Os polímeros condutores apresentam outra qualidade que atrai os pesquisadores: muitos problemas a serem resolvidos e explicados. A área de polímeros condutores é multidisciplinar, pois nela estão envolvidos conhecimentos de Física, Química, Engenharia de Materiais, Engenharia Química, Engenharia Elétrica e Bioquímica. Por apresentarem diversas vantagens potenciais, diferentes polímeros condutores e semicondutores vem sendo produzidos, ou seja, sintetizados e investigados.

Atualmente existem vários grupos de pesquisa trabalhando nesta área, em diversas linhas distintas de pesquisa. Existem grupos que trabalham na linha aplicada à indústria eletrônica e optoeletrônica, produzindo dispositivos tais como transistores<sup>[6,7]</sup>, LEDs ( “Light Emitting Diodes”= Diodos Emissores de Luz)<sup>[8-27]</sup>, fotodiodos<sup>[28-31]</sup>, lasers<sup>[32]</sup>. Outros grupos tentam melhorar o funcionamento destes dispositivos, propondo modelos para o processo de condução elétrica nestes materiais<sup>[33-35]</sup>, caracterizando as interfaces entre os polímeros

condutores e os materiais utilizados como eletrodos<sup>[36-39]</sup>. Outros ainda, trabalham na área aplicada a medicina, produzindo músculos artificiais<sup>[40]</sup>.

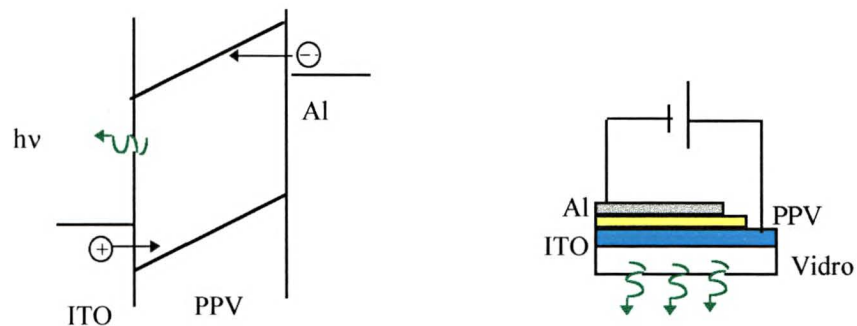
O dispositivo mais estudado é o LED, que foi obtido pela primeira vez utilizando-se um polímero como camada ativa e emissora de luz, em 1990<sup>[8]</sup>, por um grupo de pesquisa de Cambridge. Depois deste dispositivo, outros polímeros e blendas poliméricas foram utilizadas com o mesmo objetivo, o que resultou em LEDs que emitem em cores diferentes<sup>[12,21,22]</sup>, LEDs que emitem luz polarizada<sup>[23]</sup> ou até mesmo LEDs que apresentam cores diferentes em função da diferença de potencial aplicada<sup>[16]</sup>.

Para que ocorra emissão de luz é necessário a recombinação de elétrons e buracos injetados de eletrodos diferentes na camada polimérica. A maneira de se obter esta condição é fabricar o LED em uma estrutura sanduíche, onde um material de baixa função trabalho possa injetar elétrons no polímero de um lado do dispositivo e um eletrodo com alta função trabalho que injete buracos no polímero do outro lado.

O grupo de Cambridge utilizou ITO ( “Indium Tin Oxide” = Óxido de Índio-Estanho), que possui função trabalho que varia entre 4.7eV e 5.1eV<sup>[41]</sup>, como eletrodo injetor de buracos. Como camada ativa foi utilizado o polímero conjugado PPV ( poli p-fenileno vinileno) e como eletrodo injetor de elétrons foi utilizado um contato de alumínio.

Quando o ITO está positivamente polarizado em relação ao alumínio, elétrons são injetados do alumínio diretamente para a banda de condução do polímero e, simultaneamente, elétrons são retirados da banda de valência( o que equivale a injetar buracos) pelo contato de ITO, gerando os buracos necessários para que a recombinação ocorra. A figura 1.1 representa o diagrama das bandas de energia e a estrutura esquemática de um LED com o contato de ITO positivamente polarizado.

Um dos contatos deve ser transparente para que se permita a saída da luz produzida na camada polimérica. Filmes finos de ITO apresentam alta transmitância óptica e baixa resistividade, por esta razão são muito utilizados como contato elétrico em LEDs. O fato de possuírem baixa resistividade é importante para que o dispositivo emita luz em toda extensão do contato.



**Figura 1.1 Estrutura de Bandas e estrutura esquemática de um LED, onde o contato de ITO está positivamente polarizado.**

Estes dispositivos apresentam vários problemas, sendo a baixa eficiência e o curto tempo de vida os maiores. Isto se deve ao fato de que muitas vezes os eletrodos e até mesmo o polímero se degradam<sup>[42-44]</sup>. Alguns dos motivos desta degradação já são conhecidos. Investigações em espectros de eletroluminescência mostram, que dispositivos onde o ITO é utilizado como contato elétrico apresentam picos que são originados por impurezas atômicas, sendo a impureza predominante constituída por átomos de índio<sup>[44]</sup> que se difundiram do eletrodo de ITO para dentro do polímero. Esta difusão diminui o tempo de vida dos dispositivos assim como sua eficiência. O eletrodo de ITO também se deteriora em função da



diferença de potencial aplicada, o que provoca uma mudança na morfologia do filme, e o torna mais rugoso prejudicando o funcionamento do dispositivo<sup>[42]</sup>.

Em 1994, um grupo de pesquisadores de Curitiba obteve diodos emissores de luz<sup>[18]</sup>, utilizando-se o polímero conjugado PPV<sup>[45,46]</sup> como camada ativa e alumínio e TO (Óxido de Estanho =  $\text{SnO}_2$ )<sup>[47,48]</sup> como eletrodos. O contato de TO é transparente à luz visível e possui características similares às do ITO, como alta função trabalho e baixa resistividade<sup>[49,50]</sup>, apresentando a vantagem de não possuir os átomos de índio, potenciais contaminadores do dispositivo.

A eficiência dos LEDs depende basicamente da quantidade de cargas injetadas por cada um dos eletrodos, da quantidade de cargas que se recombinam e da quantidade de luz que consegue sair do dispositivo. Para isto é necessário investigar o processo de injeção de elétrons e buracos, a escolha dos eletrodos a serem utilizados é fundamental para o bom funcionamento do dispositivo. A eficiência dos LEDs tem sido melhorada com a introdução de uma camada polimérica entre o polímero e o eletrodo de baixa função trabalho<sup>[24,25]</sup>. Esta camada adicional bloqueia a passagem dos buracos, que ficam acumulados no polímero, fazendo com que a probabilidade de elétrons e buracos se recombinarem no polímero aumente.

Outra maneira encontrada para melhorar a eficiência destes dispositivos é a troca do contato de ITO por um eletrodo polimérico, como blendas de polianilina<sup>[26,27]</sup>, ou PEDOT (poly 3,4-etileno-dioxitiofeno)<sup>[25]</sup>, que também são transparentes à luz visível e possuem baixa resistividade<sup>[25-27]</sup>.

A proposta que aqui será apresentada é a de substituir o contato de ITO, que vem apresentando problemas, pelo contato de TO. Para isto é necessário a caracterização deste material, ou seja, é necessário conhecer a composição dos filmes finos de Óxido de Estanho,

suas propriedades, assim como o processo pelo qual este material consegue injetar buracos em diodos emissores de luz.

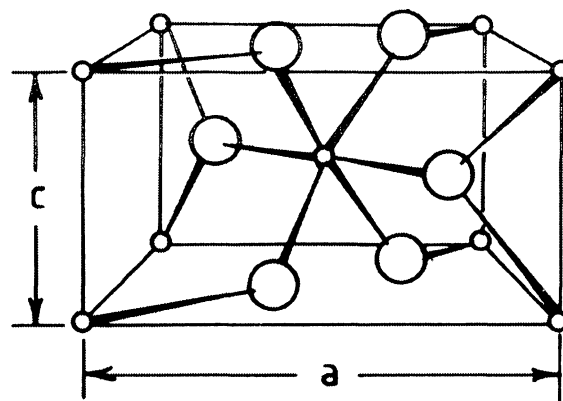
## 1.1 Filmes Finos de Óxido de Estanho

Atualmente o interesse por filmes finos de óxidos transparentes e condutores vem crescendo muito, e várias técnicas para a obtenção destes filmes foram desenvolvidas, sendo que “ spray pyrolysis” <sup>[54]</sup>, CVD ( “Chemical Vapour Deposition” )<sup>[47]</sup> e bombardeamento por feixe iônico ( “sputtering” )<sup>[49]</sup> são as mais utilizadas.

As propriedades elétricas e ópticas destes filmes dependem de uma série de fatores como a técnica utilizada, a espessura do filme e o material utilizado. Enfim, estas propriedades dependem fortemente das condições de preparo dos filmes. Porém estes filmes apresentam algumas características que independem das condições de preparo. Visando entender as propriedades e características dos filmes de TO, a seguir são apresentadas algumas propriedades fundamentais destes filmes, tais como a estrutura da célula unitária e a estrutura de banda.

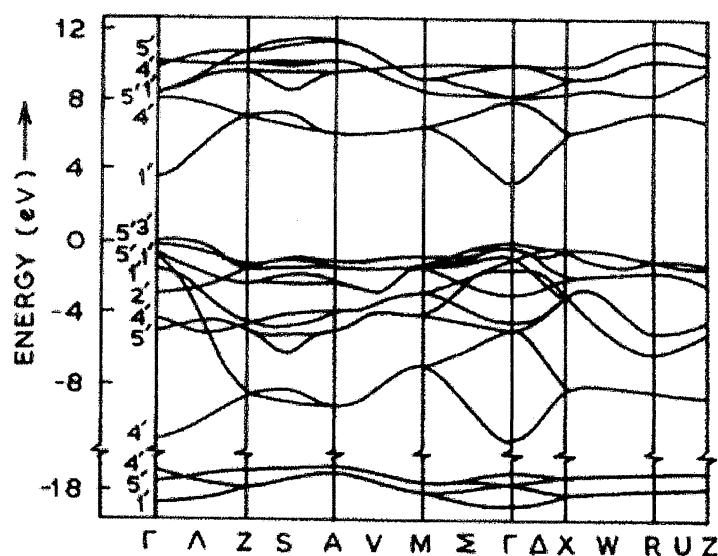
A célula unitária do Óxido de Estanho contém seis átomos, dois de estanho e quatro de oxigênio, como é mostrado na figura 1<sup>[52]</sup>. Cada átomo de estanho (cátion) está no centro de seis átomos de oxigênio (ânions) que se encontram localizados nos vértices de um octaedro regular e cada átomo de oxigênio está circundado por três átomos de estanho situados, aproximadamente, nos vértices de um triângulo equilátero<sup>[52]</sup>.

A estrutura de banda do  $\text{SnO}_2$ , figura 2, foi calculada por Robertson<sup>[53]</sup> e Munnix<sup>[54]</sup> e o valor estimado para a transição direta ( sem envolvimento de fônons) da banda proibida foi de 3.6 eV.



**Figura 1.2 Célula Unitária do Óxido de Estanho;  $\bigcirc$  indica átomos de oxigênio e  $\circ$  indica átomos de Estanho<sup>[55]</sup>.**

O TO apresenta deficiência em ânions, sendo assim, este material não é perfeitamente estequiométrico. Isto ocorre devido à formação de vacâncias de oxigênio. Estas vacâncias são responsáveis por fazer com que filmes de TO se comportem como semicondutores do tipo-n. Até mesmo um cristal de Óxido de Estanho perfeitamente estequiométrico pode tornar-se um condutor através da criação de vacâncias de oxigênio, aquecendo-se a amostra em uma atmosfera reduzida. Outro método para fazer o TO condutor é a dopagem química, utilizando por exemplo átomos de flúor, antimônio ou cloro<sup>[56,57]</sup>. No caso do Óxido de Estanho, o cátion é multivalente, de forma que a criação de muitas vacâncias pode causar uma mudança na estrutura de  $\text{SnO}_2$  para  $\text{SnO}$ <sup>[58]</sup>.



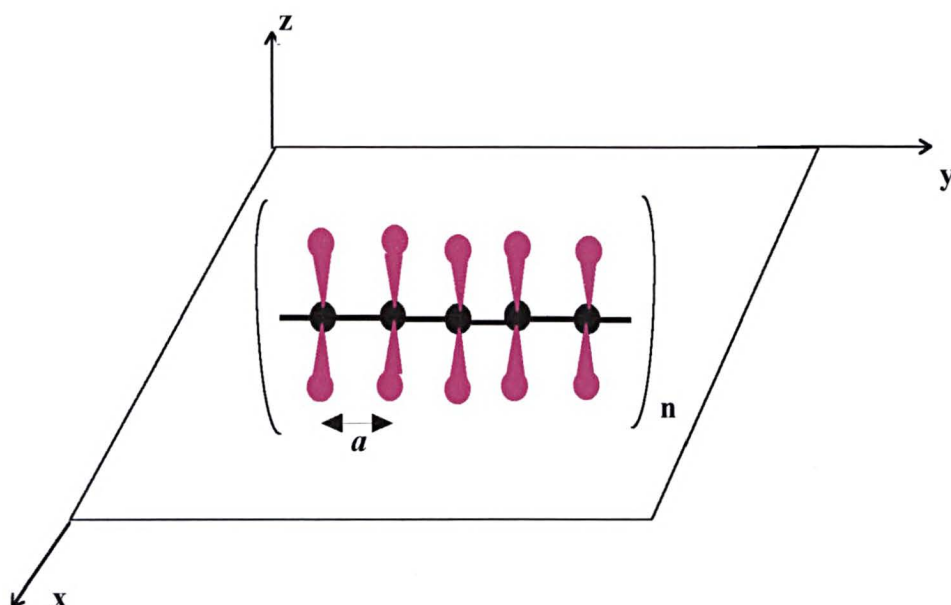
*Figura 1.3 Estrutura de Bandas do Óxido de Estanho, medida da transição direta da banda proibida<sup>[53]</sup>.*

## 1.2 Polímeros Conjugados

Para que o processo de injeção de cargas em um polímero e o funcionamento dos LEDs fique bem entendido é necessário conhecer algumas propriedades dos polímeros conjugados, a começar pelo motivo que faz com que estes materiais possam se comportar como semicondutores.

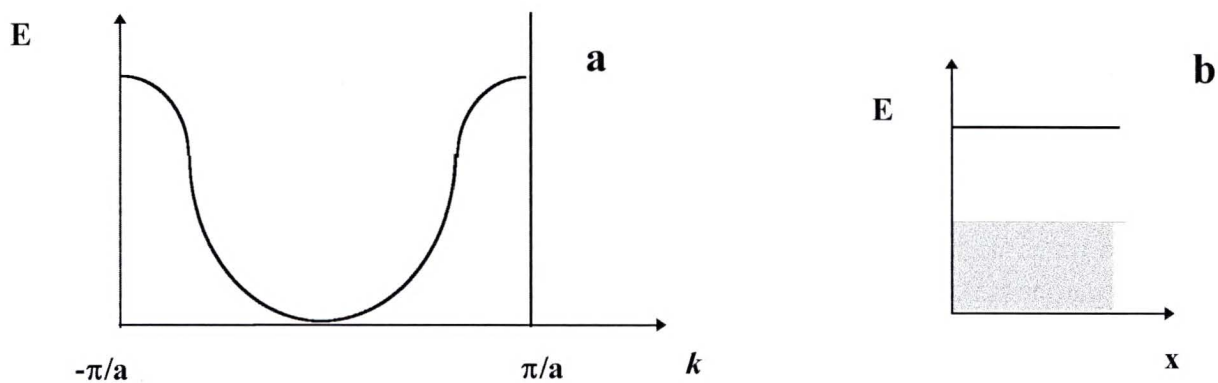
Polímeros conjugados possuem sua cadeia formada por ligações simples e duplas, alternadas. O polímero conjugado mais simples é o poliacetileno, que consiste em uma cadeia linear composta por carbono e hidrogênio. Dos quatro elétrons de valência do carbono, três

deles são hibridizados em orbitais  $sp^2$ , sendo que um forma ligação com o hidrogênio e os outros dois formam ligações  $\sigma$  com carbonos de átomos vizinhos<sup>[25]</sup>. O elétron restante está localizado em um orbital  $p_z$ , perpendicular à cadeia. Estes orbitais interagem entre si formando um sistema  $\pi$ . Uma análise do comportamento físico do sistema permite tirar conclusões quanto à estrutura eletrônica de bandas esperada para o sistema.

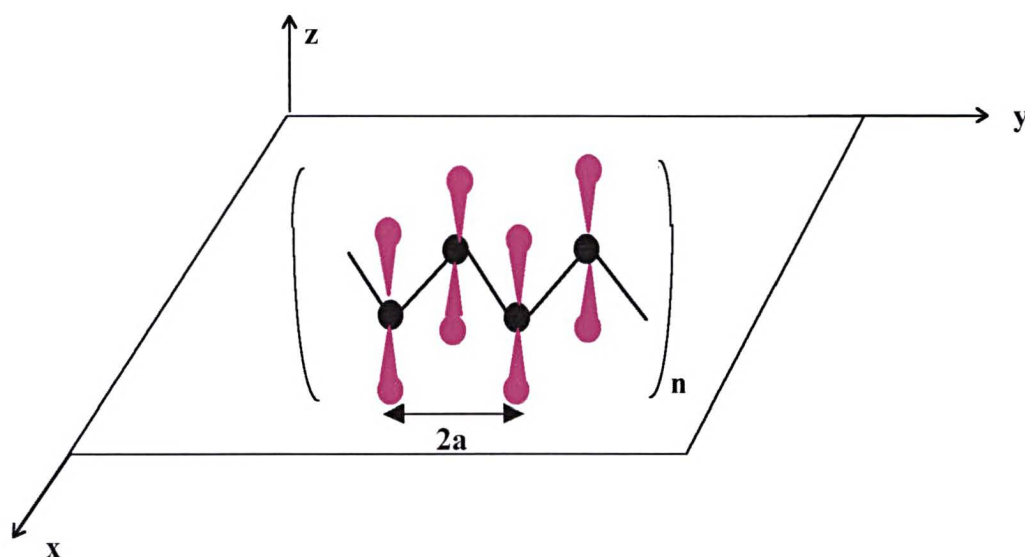


**Figura 1.4** Representação da cadeia linear do poliacetileno

Considerando inicialmente a figura 1.4, observa-se que a periodicidade é igual a  $a$  e que como existe um elétron desemparelhado por célula unitária, o sólido se comporta como metal ( banda semipreenchida ). A estrutura de banda para este caso é representada na figura 1.5.



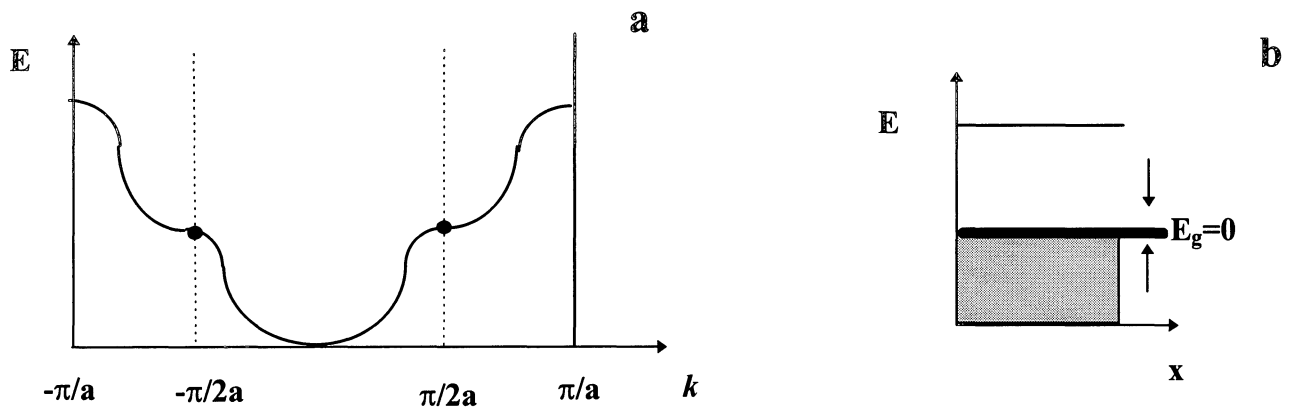
**Figura 1.5.** Esquema de Bandas para a cadeia linear do poliacetileno. (a) Representação da Zona de Brillouin, (b) Representação de uma banda semipreenchida, no espaço real.



**Figura 1.6** Representação da Cadeia do poliacetileno rearranjada pela Relaxação de Peierls.

Devido a um fenômeno denominado instabilidade de Peierls <sup>[59]</sup>, a cadeia polimérica se rearranja de forma que o período da célula unitária seja dobrado, como mostra a figura 1.6.

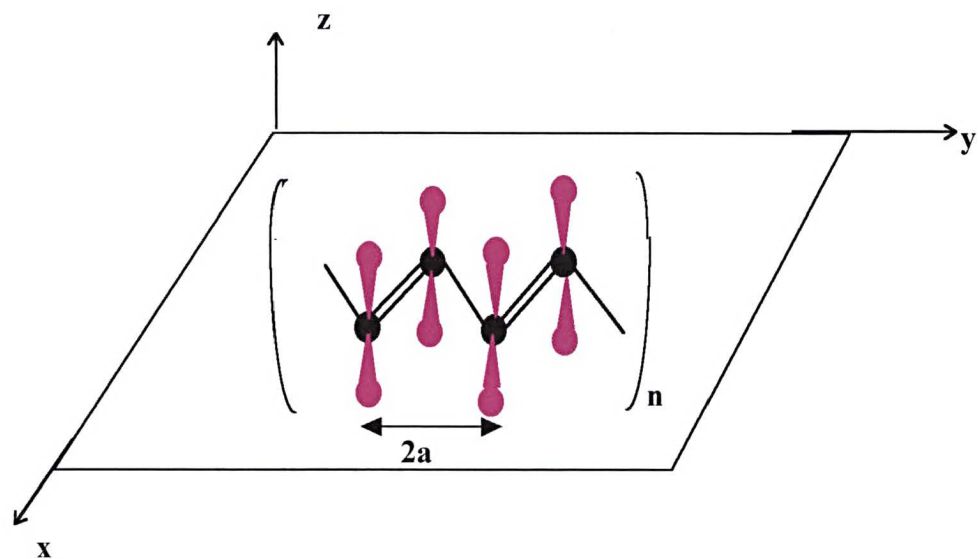
Como consequência a célula unitária passa a possuir dois elétrons e a zona de Brillouin que varia de  $-\pi/2a$  a  $\pi/2a$  está completamente cheia, caracterizando um isolante, figura 1.7.



**Figura 1.7. Esquema de bandas para o poliacetileno após a Relaxação de Peierls. (a)**

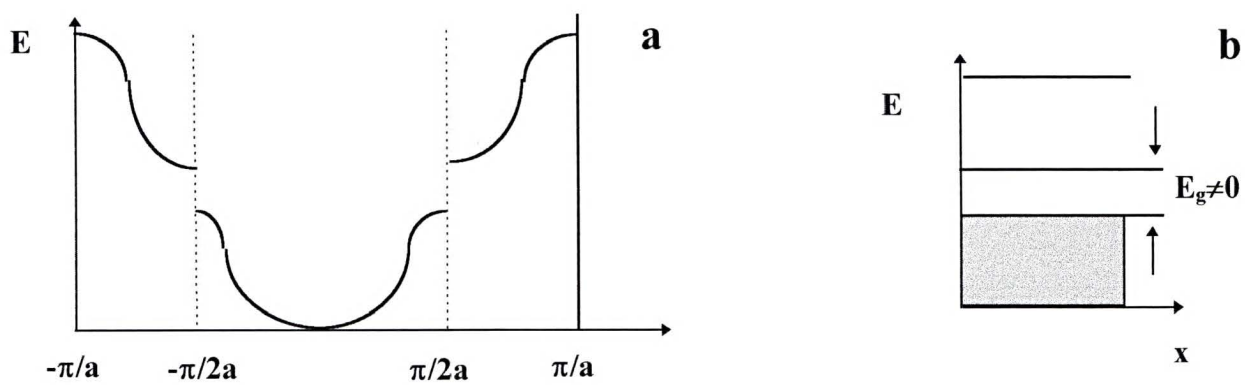
**Representação das zonas de Brillouin, (b) Bandas no espaço real.**

Esse sistema, figura 1.6, entretanto é degenerado para o valor de  $k$  correspondente ao limite da zona de Brillouin ( com quatro valores correspondendo à mesma energia ), implicando em  $E_g$  igual a zero, fazendo com que o material se comporte como um metal <sup>[60]</sup>. A degenerescência somente é levantada através de uma quebra de simetria, relaxação de Jahn-Teller, decorrente do acoplamento entre estados eletrônicos e vibracionais da coluna polimérica, dando origem às ligações duplas mostradas na figura 1.8.



**Figura 1.8** Representação da cadeia do Poliacetileno .

Essa relaxação leva a um valor  $E_g \neq 0$  , figura 1.9, caracterizando o estado semicondutor.

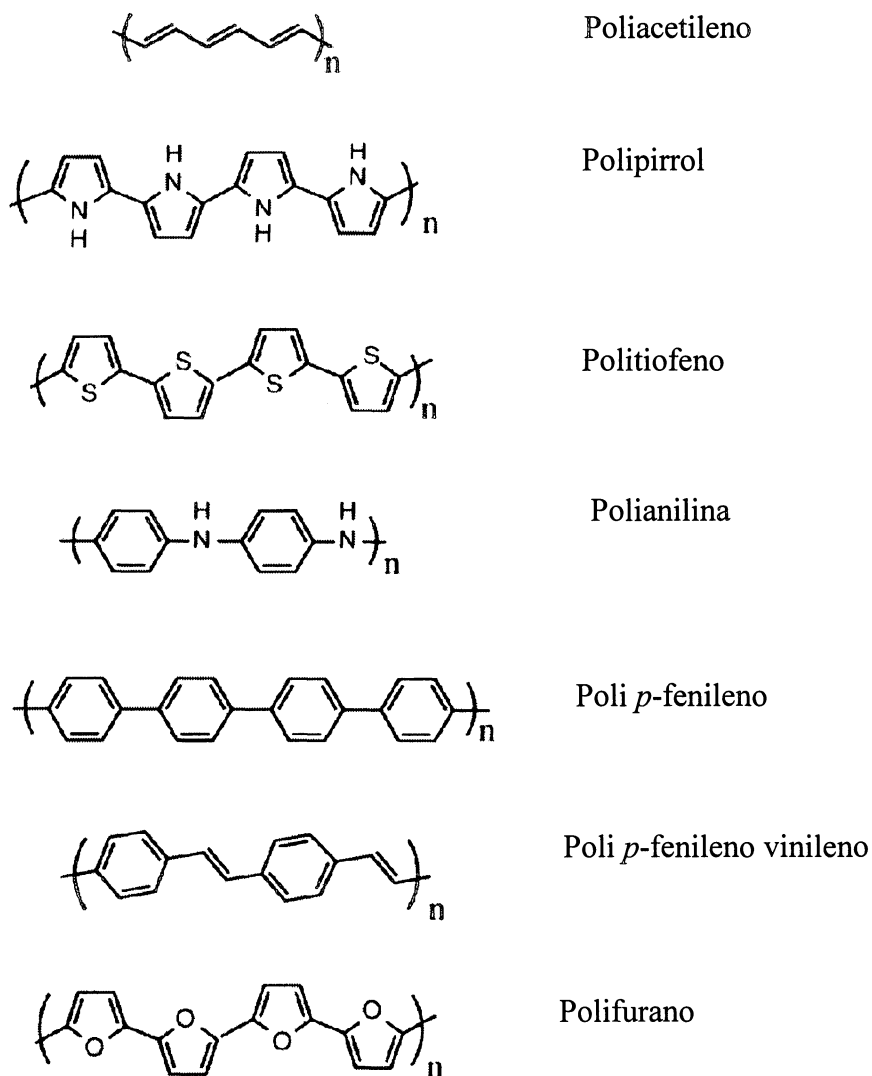


**Figura 1.9** Estrutura de bandas para o poliacetileno após a relaxação de Peierls e Jahn-Teller. (a) Zonas de Brillouin. (b) Bandas no espaço real.



Este sistema de simetria reduzida forma duas bandas  $\pi$ . Uma delas é vazia ( $\pi^*$ ) originada do orbital  $\pi$  antiligante e a outra é cheia ( $\pi$ ) originada do orbital  $\pi$  ligante, sendo que entre elas existe uma região proibida. Isto faz com que o polímero se comporte eletricamente como um semicondutor. Os limites destas bandas são também conhecidos respectivamente, como LUMO ( “Lowest Unoccupied Molecular Orbital” = Orbital molecular mais baixo desocupado) e HOMO ( “Highest Occupied Molecular Orbital” = Orbital molecular mais alto ocupado), que são equivalentes às bandas de condução e valência dos semicondutores inorgânicos convencionais. O valor de  $E_g$  é diferente para cada estrutura polimérica, sendo que o valor para o poliacetileno é de 1.4 eV<sup>[25]</sup> e a largura das bandas  $\pi$  e  $\pi^*$  é de 12 eV<sup>[41]</sup>.

Muitos polímeros conjugados tem sido sintetizados. A figura 1.10 mostra alguns exemplos de polímeros conjugados<sup>[25]</sup>.



**Figura 1.10** Representação de alguns polímeros conjugados que vem sendo sintetizados atualmente<sup>[25]</sup>.

### 1.3 Injeção de Elétrons na interface Metal/Polímero

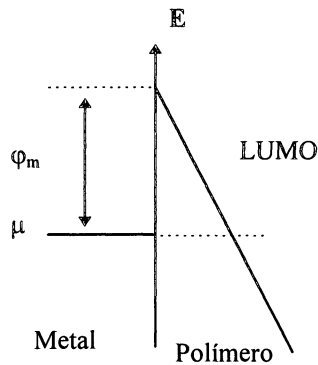
Para que cargas sejam injetadas no polímero é necessário que estas passem pela barreira de potencial existente na interface metal/polímero. Para o caso de pequenas barreiras ou altas temperaturas, um grande número de cargas possuem energia suficiente para passar pela barreira por emissão termiônica<sup>[61]</sup>. Mas quando a temperatura diminui ou a altura da barreira de potencial é maior, a emissão termiônica deixa de ocorrer e a única maneira de ocorrer a injeção de cargas é por tunelamento. Os portadores de carga tunelam do metal para estados vazios dos níveis LUMO ou HOMO do polímero. Se a camada polimérica apresenta alta concentração de impurezas, o tunelamento pode ocorrer para, e por estados localizados do polímero, constituindo um processo de tunelamento termicamente assistido (“hopping”)<sup>[39]</sup>.

Observou-se que a injeção de cargas em interfaces metal/polímero<sup>[36-38]</sup> pode ser descrito pela expressão de Fowler-Nordheim<sup>[61,62]</sup> em regimes de altos campos.

$$I = \frac{q\mu^{\frac{1}{2}}}{2\pi(\varphi + \mu)\varphi^{\frac{1}{2}}} F^2 \exp\left[\frac{-4k\varphi^{\frac{3}{2}}}{3F}\right], \quad (1)$$

onde  $q$  é a carga do elétron,  $\mu$  é o potencial químico,  $\varphi$  a altura de barreira,  $F$  é o campo elétrico e  $k$  é a constante de Boltzman.

Considerando o modelo de banda rígida, esta injeção ocorre via tunelamento através de uma barreira triangular formada na interface eletrodo/polímero.



***Figura 1.11 Barreira de Potencial Triangular existente na interface metal/polímero<sup>[39]</sup>.***

A temperatura ambiente, existem alguns elétrons com energia maior que o potencial químico. Para estes elétrons a barreira triangular possui menor espessura. Logo, a probabilidade destes elétrons tunelarem é maior. Mesmo sendo devido ao tunelamento de um número pequeno de elétrons, este efeito provoca um desvio nas medidas experimentais feitas a baixos valores de campo. Desvio este que apresenta uma dependência com a temperatura. Por este motivo a expressão de Fowler-Nordheim não é adequada para o caso de temperatura ambiente e baixos campos. Nesta situação a densidade de corrente é dada pela equação<sup>[39]</sup>

$$j(T) = \frac{q^2 \pi k_B T}{h^2} \left( \frac{m}{2\varphi} \right)^{\frac{1}{2}} F \times \exp \left( -\frac{4(2m)^{1/2} \varphi^{3/2}}{3Fq\hbar} \right) \times \frac{1}{\text{sen}(\beta \pi k_B T)} \quad (2)$$

onde

$$\beta = \frac{2(2m)^{\frac{1}{2}} \varphi^{\frac{1}{2}}}{Fq\hbar} \quad (3)$$

onde  $q$  é a carga do elétron,  $k_B$  a constante de Boltzman,  $T$  a temperatura,  $\hbar$  a constante de Planck,  $m$  a massa do elétron,  $\varphi$  a altura de barreira e  $F$  o campo elétrico .

No limite de baixas temperaturas esta expressão coincide com a equação de Fowler - Nordehein<sup>[61]</sup>, conhecida desde 1928. Pois a baixas temperatura o número de elétrons com energia superior ao potencial químico é reduzido e o desvio nas medidas deixa de ser observado.

Considerando o campo  $F = V/d$ , a relação entre o  $\ln(I/V^2)$  e  $1/V$  pode ser expressa por<sup>[39]</sup>:

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = -\frac{P_1}{V} + \ln\left(\frac{P_2}{V}\right) - \ln\left[\sin\left(\frac{P_3}{V}\right)\right] \quad (4)$$

permitindo que a altura de barreira possa ser calculada pela expressão:

$$\varphi = \frac{3}{2} \pi k_B T \left( \frac{P_1}{P_3} \right) \quad (5)$$

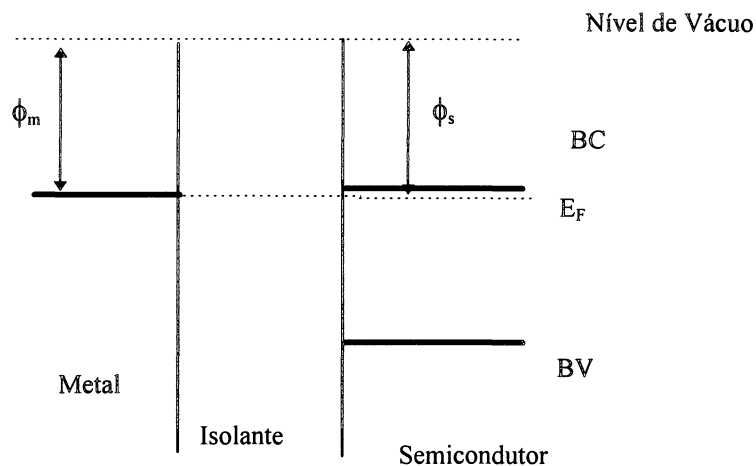
onde  $P_1$ ,  $P_2$  e  $P_3$  são constantes<sup>[39]</sup>.

Ajustando numericamente os parâmetros  $P_1$  e  $P_3$  da equação (4) com as medidas experimentais, determina-se o valor numérico da altura de barreira, para uma determinada temperatura.

## 1.4 Junção Metal-Isolante-Semicondutor

A análise da estrutura MIS (Metal-Isolante-Semicondutor) é de fundamental importância para a discussão dos resultados obtidos neste trabalho. Primeiramente será analisado o processo de injeção de cargas para uma interface ideal Isolante/Semicondutor. Uma vez que a diferença básica entre um semicondutor e um isolante é o tamanho da região proibida (“gap”) entre a banda de valência e a banda de condução, conhecendo o processo de injeção de cargas na interface Isolante/Semicondutor, pode-se avaliar como ocorre a injeção de carga na interface TO/PPV (semicondutor extrínseco/semicondutor intrínseco).

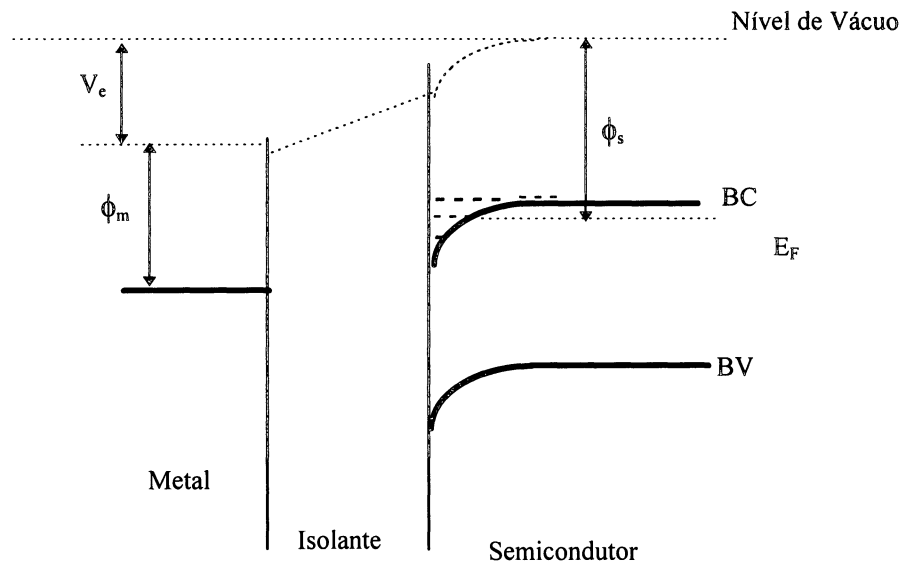
Se o isolante for espesso o suficiente para evitar o tunelamento, quando estes materiais são postos em contato, o metal e o semicondutor não percebem a presença um do outro, pois não há transferência de cargas <sup>[63]</sup>. Considerando uma estrutura MIS ideal, na qual a função trabalho do metal é igual à função trabalho do semicondutor tipo-n e onde não há transferência de cargas, no equilíbrio o diagrama de bandas será representado pela figura 1.12, onde BC representa a banda de condução do semicondutor, BV a banda de valência,  $\phi_s$  a função trabalho do semicondutor,  $\phi_m$  a função trabalho do metal e  $E_F$  a energia de Fermi do sistema, para  $T=0\text{ K}$



**Figura 1.12 Diagrama de Energia para uma junção MIS ideal, no equilíbrio <sup>[63]</sup>.**

Aplicando uma diferença de potencial positiva no metal em relação ao semicondutor mantendo a consideração de que esta junção é ideal, não há transferência de cargas através do isolante. Porém os elétrons do semicondutor respondem ao campo elétrico aplicado movendo-se em direção ao isolante e, como não podem passar pelo isolante, acumulam-se na interface semicondutor/isolante. Isto gera um desvio nas bandas do semicondutor, que apresentará a estrutura de bandas representada na figura 1.13.

Com o aumento da diferença de potencial aplicada o número de elétrons que se acumulam na interface semicondutor/isolante aumenta, assim como a curvatura nas bandas de condução e valência do semicondutor.

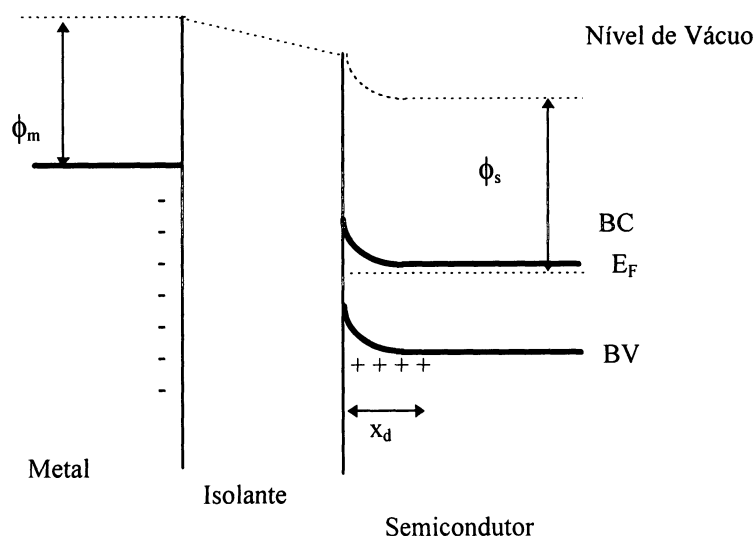


**Figura 1.13 Diagrama de Energia para junção MIS, com uma diferença de potencial positiva aplicada sobre o metal em relação ao semicondutor <sup>[63]</sup>.**

Aplicando uma diferença de potencial negativa do metal em relação ao isolante obtém-se uma diferença de energia potencial entre os elétrons do semicondutor e os elétrons do metal, fazendo com que o nível de Fermi do semicondutor fique abaixo do nível de Fermi do metal. Esta diferença de potencial gera um campo elétrico no sentido do semicondutor para o metal. Os elétrons do metal responderão a este campo movendo-se em direção ao isolante, onde irão se acumular. Já os elétrons do semicondutor serão repelidos da interface Isolante/Semicondutor, produzindo uma região de depleção, representada por  $x_d$  na figura 1.14.

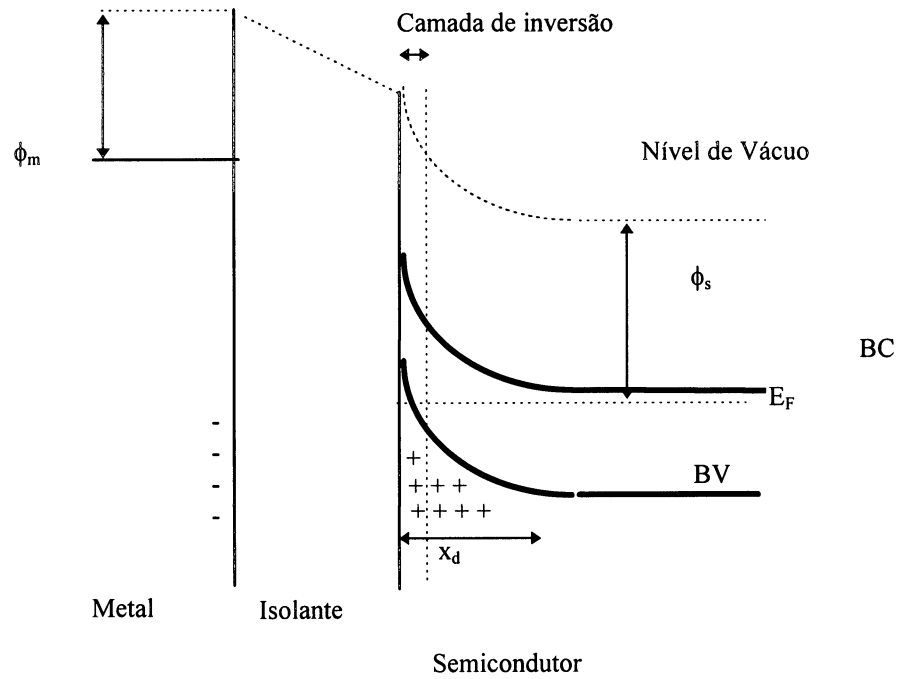


O fato dos elétrons saírem da interface Isolante/Semicondutor, significa que os elétrons da superfície possuem energia maior que os do interior do semicondutor. Com isso as bandas do semicondutor sofrem um desvio na interface, como é mostrado na figura 1.14.



**Figura 1.14 Diagrama de bandas para junção MIS com uma diferença de potencial negativa aplicada sobre o metal <sup>[63]</sup>.**

A extensão da zona de depleção, assim como o desvio nas bandas do semicondutor, dependem da tensão aplicada <sup>[64]</sup>. Com o aumento da diferença de potencial aplicada, o desvio nas bandas pode provocar uma situação na qual a banda de valência do semicondutor atinja o nível de Fermi. Quando esta configuração for atingida, figura 1.15, buracos se acumularão próximo a interface Isolante/Semicondutor, formando uma camada de inversão que faz com que um semicondutor do tipo-n passe a se comportar como um semicondutor do tipo-p. Ou seja, nesta configuração, os portadores de carga do semicondutor serão majoritariamente buracos na região próxima à interface.



**Figura 1.15 Estrutura de bandas para junção MIS, apresentando uma camada de inversão próximo a superfície do semicondutor <sup>[63]</sup>.**

## **2- Procedimentos Experimentais**

Neste capítulo serão apresentadas todas as técnicas utilizadas na caracterização de filmes de Óxido de Estanho e interfaces Óxido de Estanho/ PPV.

### **2.1 Preparação do Filme de Óxido de Estanho**

Os filmes de Óxido de Estanho utilizados no presente trabalho são produzidos por CVD (Deposição por Vapor Químico) reativo<sup>[47]</sup>, por evaporação direta de Cloreto Estanhoso,  $\text{SnCl}_2$  ( $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , P.A., Merck) . Esta técnica está descrita com detalhes no Apêndice A.

Estes filmes são depositados sobre uma lamínula de vidro de dimensões 18 mm x 18 mm. Antes da deposição do filme as lamínulas são mergulhadas em sulfonítrica ( 50% ácido sulfúrico + 50% ácido nítrico) e posteriormente lavadas com água destilada e, então, secas.

Podem ser produzidos filmes a diferentes temperaturas de substrato ( lamínula de vidro). Neste trabalho foram caracterizados filmes produzidos a temperatura de substrato igual a 400°C, 550°C e filmes com camada dupla de Óxido de Estanho. Nestes filmes de dupla camada, a primeira é depositada a 550°C e a segunda a 400°C, sendo que este tipo de filme será representado por (550°C + 400°C) no restante do trabalho.

Os filmes obtidos possuem área igual à da lamínula. Porém, para cada tipo de medida a ser feita é necessária uma geometria específica como por exemplo, o filme de Óxido de Estanho a ser utilizado na medida do número de portadores, que deve ter dimensões de 6 mm x 18 mm. A geometria desejada é obtida retirando-se parte do filme por ataque químico. Para isto protege-se a parte de interesse do filme com esmalte (esmalte de unhas). É necessário esta proteção porque o ataque químico pode danificar o filme por completo.

Quando o esmalte estiver seco, cobre-se a parte do filme a ser retirada com uma pasta feita com zinco em pó e água destilada. Após a secagem do zinco, mergulha-se a lamínula em uma solução de ácido clorídrico e água destilada, na proporção 1: 2 <sup>[65]</sup>. O ácido clorídrico ataca o zinco, e para que ocorra a reação um elétron do óxido de estanho é transferido, fazendo com que o filme se dissolva, liberando estanho metálico. Após o ataque químico, mergulha-se a lamínula em acetona para que o esmalte seja retirado. Esta técnica é simples, porém de fundamental importância, pois cobrindo-se o filme com esmalte, o contato de TO pode adquirir a forma necessária e desejada.

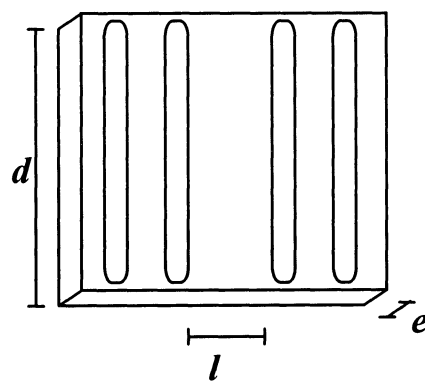
As medidas de espessura dos filmes de Óxido de Estanho foram feitas utilizando um perfilômetro, Sloan Dektak 3030, por mapeamento da superfície da amostra. Para isso é necessário retirar uma parte do filme de forma a se obter um degrau na lamínula. Por mapeamento de superfície é possível medir a altura do degrau, que corresponde à espessura do filme. Esta medida foi feita na Universidade de Linköping ( Suécia).

## **2.2 Medida da Condutividade Elétrica**

Filmes de TO foram obtidos para serem utilizados como contato elétrico em dispositivos eletrônicos. Em um LED é necessário que o eletrodo apresente baixa resistividade, para que o campo elétrico existente no eletrodo seja homogêneo, permitindo que luz seja emitida em toda a extensão do contato.

Com a finalidade de encontrar um eletrodo com esta característica, mediu-se a resistência elétrica de filmes de TO obtidos a temperatura de substrato igual a 400°C, 550°C e (550°C +400°C).

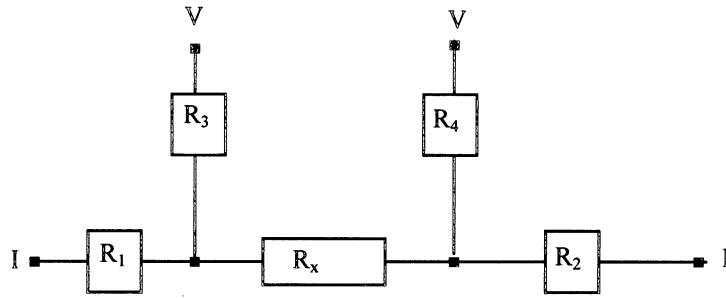
A resistência elétrica dos filmes de TO foi medida pelo método das quatro pontas. Este método apresenta uma grande vantagem em relação aos outros, pois com ele elimina-se a resistência de contato, que muitas vezes é maior que a própria resistência do filme. Para isto, quatro contatos metálicos paralelos de mesma área foram evaporados sobre o filme, como mostra a figura abaixo. Estes contatos possuem comprimento igual ao do substrato, 18mm, e a distância entre os dois contatos centrais é de 4mm.



**Figura 2.1. Esquema utilizado para a medida da resistividade.**

Aplica-se sobre os dois contatos externos uma corrente elétrica,  $I$ , controlada. Esta gera uma diferença de potencial  $R_x I$  entre os contatos centrais.

A figura 2.2 representa um circuito equivalente ao sistema utilizado. Os resistores  $R_3$  e  $R_4$  representam a resistência de contato. A diferença de potencial da fonte é igual a soma ( $R_1 I + R_2 I + R_x I$ ). Porém o voltímetro mede a diferença de potencial gerada nos contatos centrais,  $V_m = R_3 I' + R_x (I + I') + R_4 I'$ , onde  $I'$  é a corrente do circuito do multímetro. Utilizando-se um voltímetro com alta resistência interna, muito maior que  $R_x$ , têm-se  $I' \ll I$ , e determina-se o valor da resistência da amostra,  $R_x \approx V/I$ , sem o erro induzido pela resistência de contato<sup>[66]</sup>.



**Figura 2.2- Circuito equivalente para medida quatro pontas<sup>[66]</sup>.**

Utilizando-se a geometria apresentada na figura 2.1 e assumindo-se a espessura do filme constante, pode-se considerar o campo elétrico gerado pela corrente aplicada como sendo um campo homogêneo. Neste caso, a resistência do filme é igual à razão entre a diferença de potencial medida entre os terminais centrais e a corrente aplicada nos contatos externos. E a resistividade definida como a constante de proporcionalidade entre o campo elétrico e a densidade de corrente é dada por<sup>[61]</sup>,

$$\rho = \frac{R \cdot A}{l} = \frac{R \cdot d \cdot e}{l}, \quad (1)$$

onde  $l$  é a distância entre os dois contatos centrais e  $A$  é a área do filme. Neste caso  $A = d \cdot e$ , onde  $d$  é o comprimento dos contatos e  $e$  é a espessura do filme<sup>[61]</sup>.

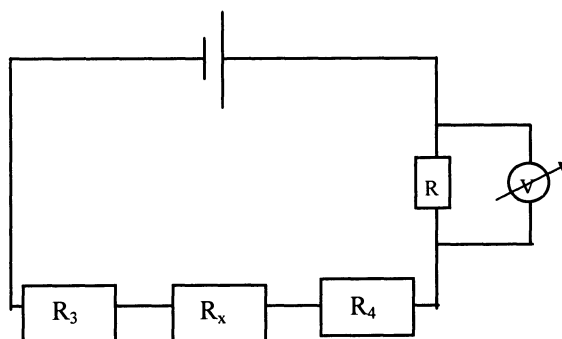
A razão entre a resistividade e a espessura do filme é conhecida como resistividade de filme,  $\rho_f$ . Dada por,

$$\rho_f = \frac{\rho}{e} = \frac{R \cdot d}{l}. \quad (\Omega / \square) \quad (2)$$

Esta grandeza, resistividade de filme, é muito utilizada quando existe a dificuldade em se medir a espessura do filme.

Para a realização das medidas de resistividade elétrica utilizou-se um multímetro Keithley 196 System DMM, no módulo de quatro pontas.

Amostras com essa mesma geometria, figura 2.1, foram utilizadas para caracterizar o tipo de contato existente entre o Óxido de Estanho e os metais utilizados. A figura 2.3 representa o esquema utilizado na realização desta medida.



**Figura 2.3. Esquema utilizado na medida  $I \times V$ .**

Aplica-se uma diferença de potencial de valor conhecido nos contatos centrais e mede-se a queda de tensão em um resistor que se encontra ligado em série com a amostra. O valor da corrente é obtido dividindo-se o valor da queda de tensão no resistor pela resistência do resistor. Analisando o gráfico da corrente versus tensão, verifica-se então se o contato é ôhmico.

A inclinação deste gráfico fornece o valor da resistência do filme, porém nesta medida, feita a duas pontas, está embutido o valor da resistência de contato. A resistência medida a duas pontas é igual a,

$$\frac{V}{I} = 2r_c + R_x + R, \quad (3)$$

onde  $r_c = (R_3 + R_4)/2$  é a resistência de contato,  $R_x$  é a resistência do filme e  $R$  é o valor do resistor utilizado na medida e  $V$  é a diferença de potencial aplicada. Como o valor da resistência do filme foi determinado anteriormente e o valor do resistor é conhecido, é possível a determinação da resistência de contato. Para isto, faz-se a regressão linear do gráfico de  $I \times V$ . O valor do inverso do coeficiente angular é igual a resistência medida a duas pontas  $V/I$ . Substituindo este valor na equação 3 determina-se o valor da resistência de contato.

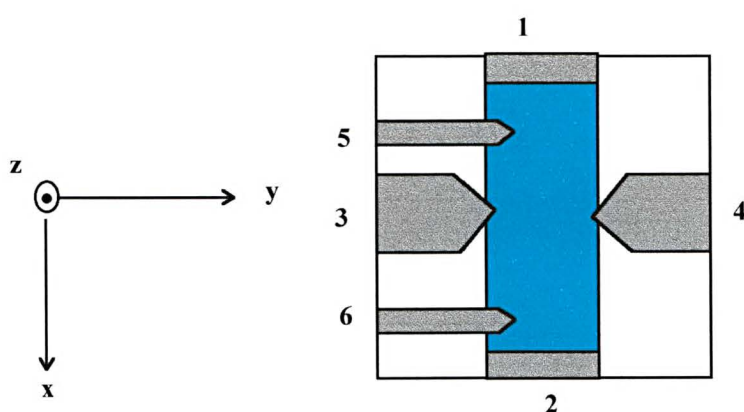
### 2.3 Medida da Densidade de Portadores

A medida do Efeito Hall pode ser utilizada na determinação do tipo de portador de carga de um semicondutor, assim como do número de portadores e da mobilidade destes portadores.

O conhecimento destas características do TO é de fundamental importância, uma vez que este material será utilizado como contato injetor de cargas em LEDs. A fim de se escolher o melhor contato, determinou-se o tipo de portador e a mobilidade dos portadores de filmes de TO obtidos a 400°C, 550°C e (550°C +400°C).



Os portadores de carga de um condutor percorrido por uma corrente elétrica  $I$ , na presença de um campo magnético, sofrem a ação de uma força  $\mathbf{F} = q\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ , onde  $\mathbf{v}$  é a velocidade dos portadores e  $\mathbf{B}$  o campo magnético. Esta força provoca um acúmulo de cargas nas extremidades opostas do condutor, gerando então um campo elétrico perpendicular ao sentido da corrente e ao campo magnético. Medindo-se a diferença de potencial gerada entre as superfícies opostas do condutor, conhecida como Tensão Hall, pode-se determinar o tipo de portador e a densidade de portadores deste condutor.



**Figura 2.4. Esquema utilizado para a medida do Efeito Hall.**

A figura 2.4 representa o esquema utilizado para a determinação do tipo de portador, o número de portadores e a mobilidade dos portadores, em filmes finos de Óxido de Estanho.

Aplica-se uma corrente elétrica contínua entre os contatos 1 e 2, na direção  $x$ , e um campo magnético na direção  $z$ , ambos de valores conhecidos. Se for considerado que os portadores são positivos, haverá um acúmulo de cargas positivas no contato 3 e um acúmulo de cargas negativas no contato 4. Sendo assim, será gerado um campo elétrico na direção  $y$ , no sentido de 3 para 4. Como em condição de equilíbrio a força magnética e a força elétrica possuem mesmo módulo e sentidos opostos, a Tensão Hall é dada por,

$$|V_4 - V_3| = \left| \frac{j \cdot B \cdot d}{n \cdot q} \right|, \quad (4)$$

onde  $j$  é a densidade de corrente,  $B$  o módulo do campo magnético,  $d$  a distância entre os contatos,  $n$  o número de portadores e  $q$  a carga dos portadores<sup>[66]</sup>.

Então o número de portadores será dado por:

$$n = \left| \frac{i \cdot B}{t \cdot V_H \cdot q} \right|, \quad (5)$$

sendo  $i$  a corrente elétrica,  $t$  a espessura do filme,  $V_H$  a tensão Hall e  $q=1.6 \cdot 10^{-19}$  C, a carga do elétron.

Os contatos que serão utilizados na medida do Efeito Hall, contatos 3 e 4, devem estar bem alinhados na direção  $x$ , caso contrário uma tensão extra pode ser gerada devido ao desalinhamento. Muitas vezes esta tensão é da mesma ordem de grandeza da Tensão Hall ( $V_H$ ). Para contornar este problema inverte-se a polaridade do campo magnético aplicado e considera-se o valor médio de  $V_H$ . A inversão do campo magnético só eliminará a tensão de desalinhamento se os contatos forem pontuais. Portanto, a obtenção dos contatos representa parte importante desta medida.

A tensão Hall utilizada na equação (5) é igual a,

$$V_H = \frac{(V_4 - V_3)_{(+z)} - (V_4 - V_3)_{(-z)}}{2}, \quad (6)$$

onde

$$(V_4 - V_3)_{(\pm z)} = \pm \frac{jBd}{nq} + \Delta x \cdot \rho \cdot j \quad (7)$$

e onde o índice  $\pm z$  indica o sentido do campo magnético.

O segundo termo do lado direito da equação representa a tensão devido ao possível desalinhamento dos contatos 3 e 4. Aplicando a equação (7) na equação (6), nota-se que esta tensão é eliminada.

Além disso, quando  $V_H$  é positivo, os portadores de carga são buracos e quando  $V_H$  é negativo os portadores são elétrons, permitindo a identificação do tipo de portador de carga.

Os contatos 1,2,5 e 6 são utilizados na medida de resistência do filme, pois a corrente aplicada a 1 e 2 é conhecida e nos contatos 5 e 6 mede-se a queda de tensão. A resistência do filme é determinada dividindo-se o valor da queda de tensão pelo valor da corrente aplicada.

A condutividade do filme é dado por,

$$\sigma = \frac{1}{\rho}, \quad (8)$$

onde  $\rho$  é a resistividade do filme definida na equação 1.

A mobilidade dos portadores dos filmes de TO é determinada pela equação,

$$\mu = \frac{\sigma}{ne}. \quad (9)$$

## 2.4 Medida da Transmitância Óptica

Outra propriedade desejada em contatos de TO é a alta transparência destes à luz visível. Pois a luz produzida no dispositivo deve sair através de um dos eletrodos.

A medida do espectro de transmissão dos filmes de TO, além de fornecer a quantidade de luz transmitida, fornece informação suficiente para a determinação do tamanho da banda proibida deste semiconductor.

A absorção de um fóton por um semiconductor intrínscio, que a 0 K possui a banda de valência completamente cheia e a banda de condução completamente vazia, é um processo pelo qual o fóton excita um elétron do topo da banda de valência para o fundo da banda de condução, formando um par elétron-buraco não ligado.

O fóton de menor energia que pode ser absorvido por um semiconductor possui energia igual a energia da banda proibida,  $E_g$ . Quando se determina o coeficiente de absorção de um semiconductor, verifica-se que o mesmo apresenta um valor mínimo para o fóton que possui a energia  $E_g$ . Para valores maiores que  $E_g$  o coeficiente de absorção aumenta rapidamente em função da energia.

Conhecendo-se o espectro de transmissão de um semiconductor, na região do UV, o coeficiente de absorção,  $\alpha$ , pode ser determinado pela expressão,<sup>[67]</sup>

$$\alpha = \left( \frac{I}{t} \right) \ln \left( \frac{I}{T} \right), \quad (8)$$

onde  $T$  é a transmitância, definida como a razão entre a quantidade de luz transmitida e a quantidade de luz incidente e  $t$  é a espessura do filme.

Os dados calculados para o coeficiente de absorção podem ser ajustados numericamente pela equação<sup>[67]</sup>,

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^2, \quad (9)$$

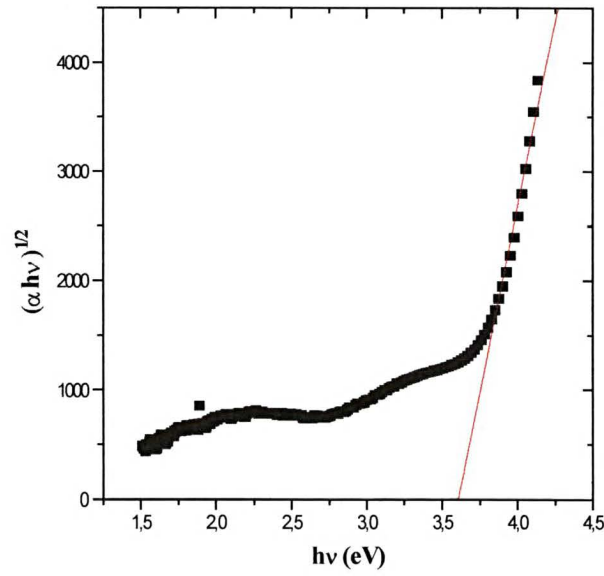
onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $A$  é uma constante e  $E_g$  é a energia da banda proibida.

Esta equação é utilizada na determinação da banda proibida de materiais que apresentam transição indireta. Para materiais nos quais a transição é direta o expoente do segundo membro da equação deve ser igual a 3/2. Para o caso do TO os dois métodos chegaram a um mesmo valor aproximado para a banda proibida.

Fazendo-se o gráfico de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  versus  $(h\nu)$ , como mostra a figura 5, ajusta-se uma reta na parte inclinada da curva obtendo,

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = ah\nu + b \quad (10)$$

que é a equação da reta.



**Figura 2.5. Figura utilizada na determinação do tamanho da banda proibida.**

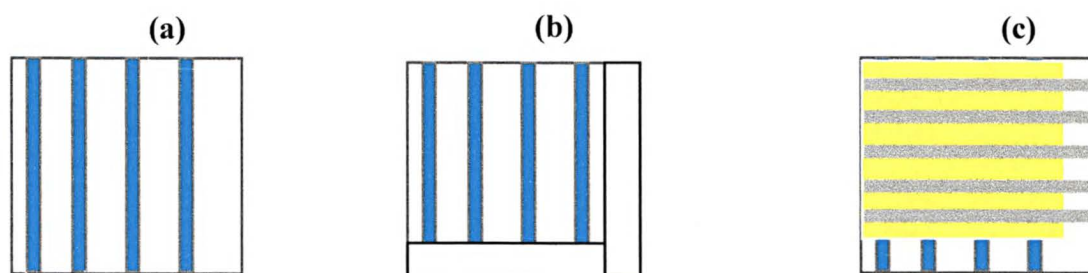
Lembrando que  $\alpha = 0$  para o limite  $h\nu = E_g$ , tem-se que

$$E_g = -\frac{b}{a} \quad (11)$$

onde  $a$  é o coeficiente angular e  $b$  é o coeficiente linear da reta.

## 2.5 Preparação do Filme de PPV

Os diodos emissores de luz possuem a seguinte estrutura sanduíche, TO/PPV/Metal, onde o TO é utilizado, tradicionalmente como contato injetor de buracos, o PPV constitui a camada ativa emissora de luz eletroluminescente e o metal é o contato injetor de elétrons.



**Figura 2.6. Geometria utilizada na obtenção dos Diodos Emissores de Luz. (a) Contatos de TO. (b) Região da amostra onde será depositado o precursor do PPV. (c) Deposição dos contatos metálicos sobre o filme de PPV.**

Os contatos de TO possuem a forma de linhas, como é mostrado na figura 2.6a . Estes contatos são obtidos por ataque químico como explicado anteriormente. Com fita teflon cobre-se uma parte dos contatos de TO e uma parte do vidro (figura 2.6b) e então o precursor do PPV, diluído em metanol, é depositado sobre os contatos de Óxido de Estanho por “casting”. Esta técnica “casting” é muito simples e muito utilizada na obtenção de filmes de polímeros. Trata-se de espalhar o precursor do polímero sobre a lamínula, sem rotação. Porém com esta técnica é difícil obter-se filmes homogêneos e a reprodutibilidade dos filmes também diminui. A fim de que o filme de PPV apresente sempre a mesma espessura, utiliza-se a mesma quantidade de precursor, sendo o mesmo mantido a 25°C, para que se tenha a mesma viscosidade<sup>[68]</sup>.

Uma vez depositado o filme, efetua-se a conversão do precursor em PPV. A conversão consiste na eliminação do cloreto de tetrahidrotiofeno presente no precursor<sup>[69,70]</sup>. A eliminação deste composto se dá por tratamento térmico em atmosfera de argônio, a 250°C durante duas horas. Este processo foi descrito com detalhes na referência 68.

Em seguida são evaporados os contatos metálicos, utilizando-se uma máscara de metal que bloqueia a passagem do vapor do metal, permitindo que o contato metálico possua a forma desejada. Essa máscara permite a evaporação de cinco contatos de um mesmo metal, também em formato de linhas ( figura 2.6c). Para a evaporação dos contatos são utilizados cadinhos resistivos em vácuo de  $10^{-4}$  tor. Desta forma, em uma mesma lamínula, obtém-se várias amostras, com pequena área, que foram preparadas nas mesmas condições. Sendo a área pequena, a possibilidade de ocorrerem curtos circuitos é menor, enquanto que a homogeneidade dos filmes é maior, e a espessura tanto do TO quanto do PPV, para cada contato, pode ser considerada constante. Esta amostra possui a forma de uma matriz, onde cada contato de TO pode ser ligado com cinco contatos metálicos

Usou-se o formato de linhas, apresentado na figura (2.6c), a fim de que o contato de metal cobrisse uma área sobre o polímero e outra diretamente sobre o vidro. Isto porque os fios de ouro são colados sobre o contato metálico, com carbono ligante, na região do vidro, para então ser feita a medida elétrica. Essa geometria é de fundamental importância, pois com ela a área investigada está livre de pressões impostas pelos contatos, além de evitar a possível difusão da cola de carbono ou do seu solvente, através do metal e do polímero<sup>[68]</sup>.

A caracterização das propriedades elétricas destes dispositivos é feita através da medida da corrente em função da diferença de potencial aplicada. Para isto foi utilizado o esquema representado na figura 2.3.



### 3 - Resultados

Neste trabalho foram produzidos e caracterizados filmes finos de Óxido de Estanho para serem utilizados, em dispositivos optoeletrônicos nos quais a camada opticamente ativa é composta por um polímero conjugado semicondutor, como contato transparente.

Primeiramente, foram caracterizadas as propriedades elétricas destes filmes. As características elétricas dos filmes de Óxido de Estanho dependem de vários parâmetros. Temperatura de substrato, tempo de deposição, quantidade de material, espessura do filme e tratamento térmico após a deposição são os parâmetros mais relevantes na técnica utilizada.

A espessura do filme depende da temperatura de substrato, tempo de deposição e da quantidade de material que atinge o substrato. Para obter filmes de mesma espessura, numa determinada temperatura de substrato e ao mesmo tempo garantir a reprodutibilidade destes filmes, a quantidade de  $\text{SnCl}_2$  e o tempo de deposição (tempo no qual o vapor é direcionado para o substrato) foram mantidos constantes. Utilizou-se 2 g de  $\text{SnCl}_2$  e o tempo de deposição foi igual a 3 minutos, condições nas quais as amostras apresentam bons resultados, conforme detalhado a seguir. Tal procedimento foi utilizado em filmes obtidos a temperatura de substrato igual a  $550^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$  e  $(550^\circ\text{C} + 400^\circ\text{C})$ . Para que ocorresse a oxigenação, após a deposição, todos os filmes foram resfriados até a temperatura ambiente, simplesmente desligando-se o forno. Mantendo tais parâmetros constantes foi possível investigar a relação existente entre a resistividade de filmes e a temperatura do substrato no momento da deposição.

Contatos de Alumínio, Índio, Cobre e Ouro foram utilizados na determinação da resistividade dos filmes. Os resultados obtidos utilizando-se medida de quatro pontas são mostrados nas tabelas I, II e III.

***Tabela I. Resultados obtidos para filmes de TO depositados a 550°C***

<b>Metal</b>	<b><math>\rho_f</math> ( <math>10^2 \Omega/\square</math> )</b>
<b>Al</b>	$1,72 \pm 0,69$
<b>Cu</b>	$2,01 \pm 0,87$
<b>In</b>	$9,55 \pm 5,86$
<b>Au</b>	$3,50 \pm 2,10$

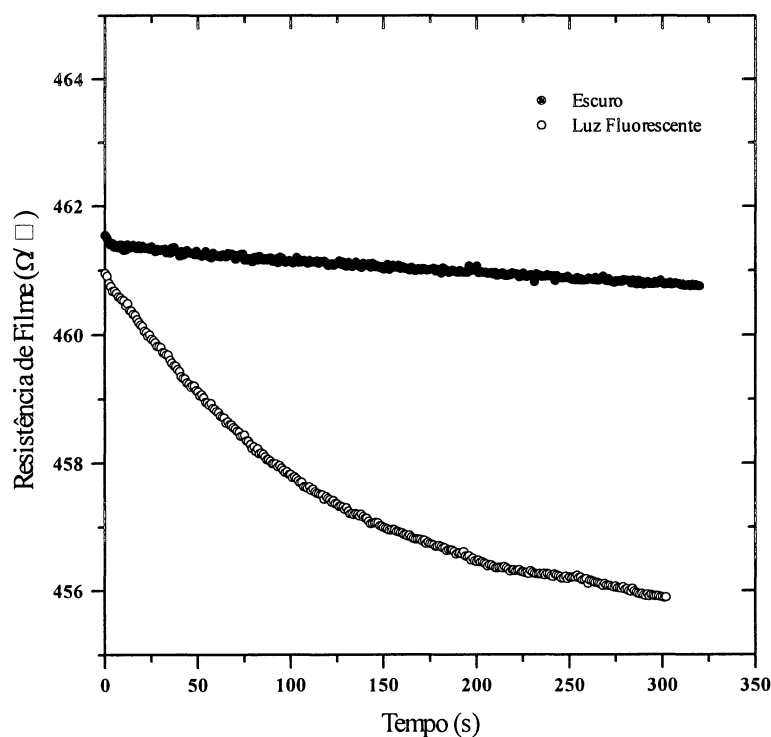
***Tabela II. Resultados obtidos para filmes de TO depositados a 400°C***

<b>Metal</b>	<b><math>\rho_f</math> ( <math>10^3 \Omega/\square</math> )</b>
<b>Al</b>	$5,17 \pm 3,15$
<b>Cu</b>	$0,62 \pm 0,10$
<b>In</b>	$1,50 \pm 0,46$
<b>Au</b>	$1,92 \pm 1,02$

***Tabela III. Resultados obtidos para filmes de TO depositados a ( 550°C + 400°C )***

<b>Metal</b>	<b><math>\rho_f</math> ( <math>10^2 \Omega/\square</math> )</b>
<b>Al</b>	$2,18 \pm 1,15$
<b>Cu</b>	$5,45 \pm 2,42$
<b>In</b>	$2,61 \pm 1,30$
<b>Au</b>	$1,31 \pm 0,72$

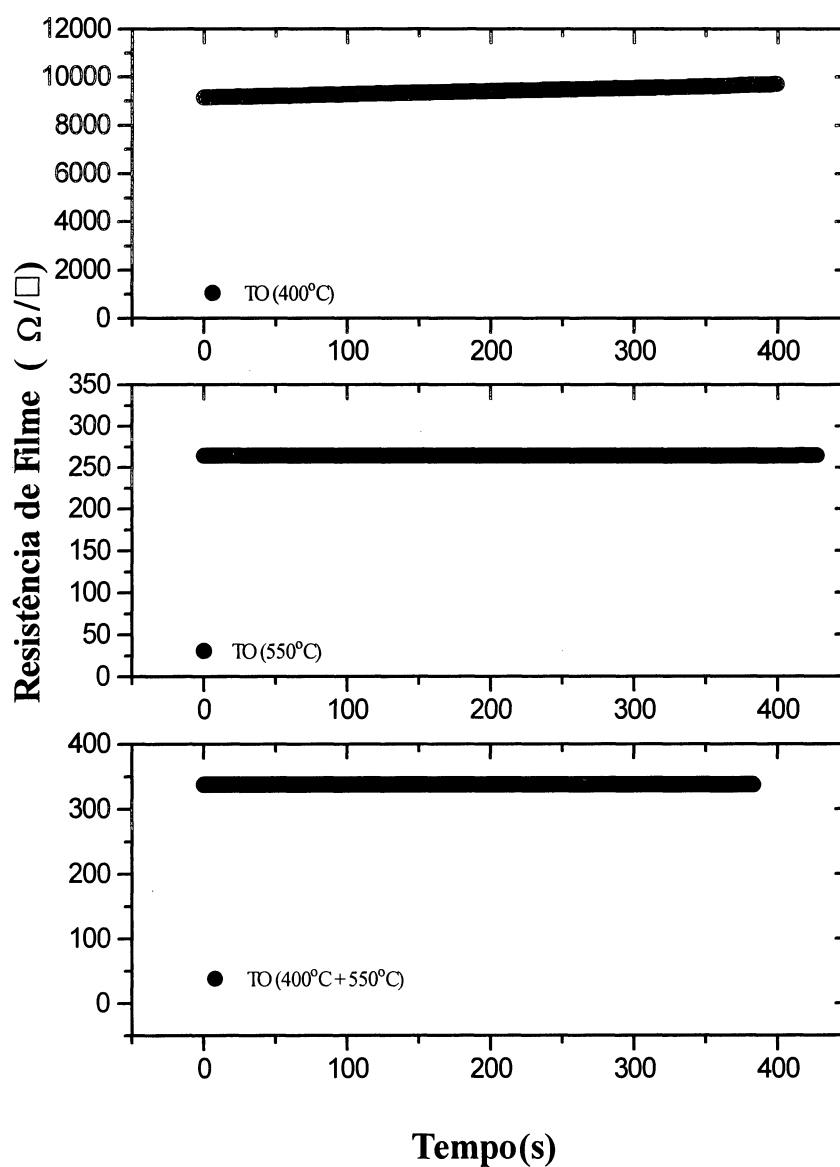
Todas as medidas de resistência foram feitas no escuro, pois anteriormente foi verificado que a resistência apresenta uma variação bem maior quando a medida é feita com a amostra na presença de luz. A figura 3.1 ilustra tal comportamento.



**Figura 3.1. Variação da resistência de filme com o tempo, medida feita no escuro e com iluminação de luz branca, a temperatura ambiente, com contatos de alumínio.**

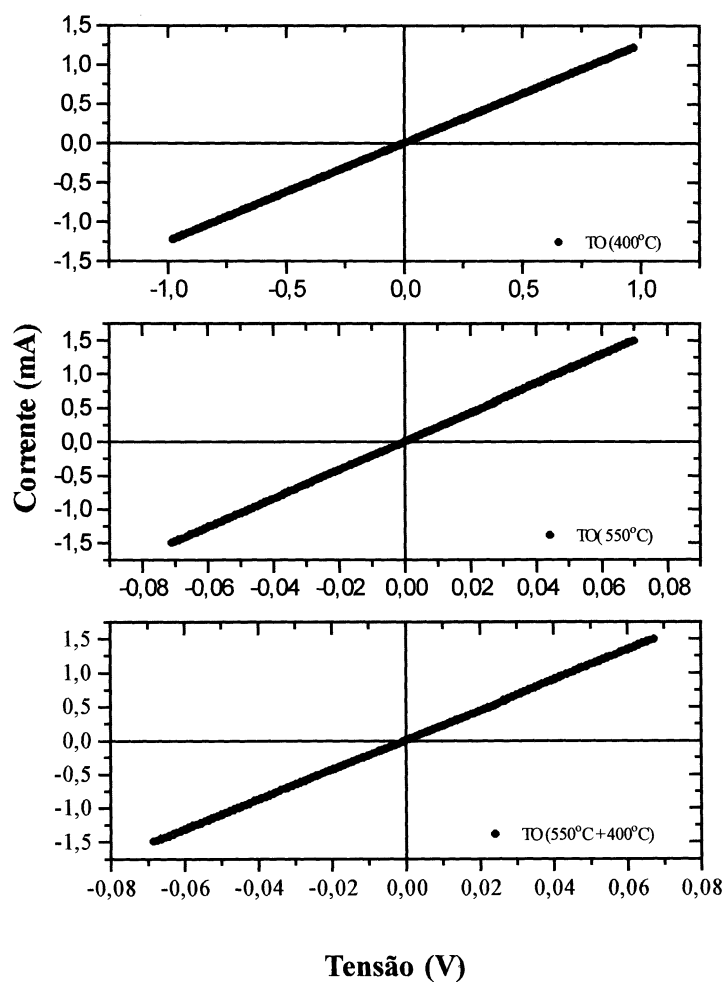
Foi investigada a variação da resistência de filme com o tempo e verificou-se que esta apresenta uma variação em média de 5%, em seis minutos. Na figura 3.2 são apresentados os resultados obtidos para os filmes de TO com contatos de Alumínio.

Os resultados obtidos com os demais metais são similares aos apresentados na figura 3.2, ou seja, a variação da resistência de filme em relação ao tempo é pequena.



**Figura 3.2. Variação da resistência de filme em relação ao tempo. Amostras de TO com contatos de Al**

Utilizando as medidas de IxV, verificou-se que os contatos de TO/Al, TO/In, TO/Cu e TO/Au são contatos ôhmicos. A figura 3.3 mostra os resultados obtidos para amostras com contatos de Au. Os demais metais apresentam o mesmo comportamento observado para o contato de ouro. Com estas medidas verificou-se que a resistência de contato destas amostras é muito pequena e pode ser desprezada.

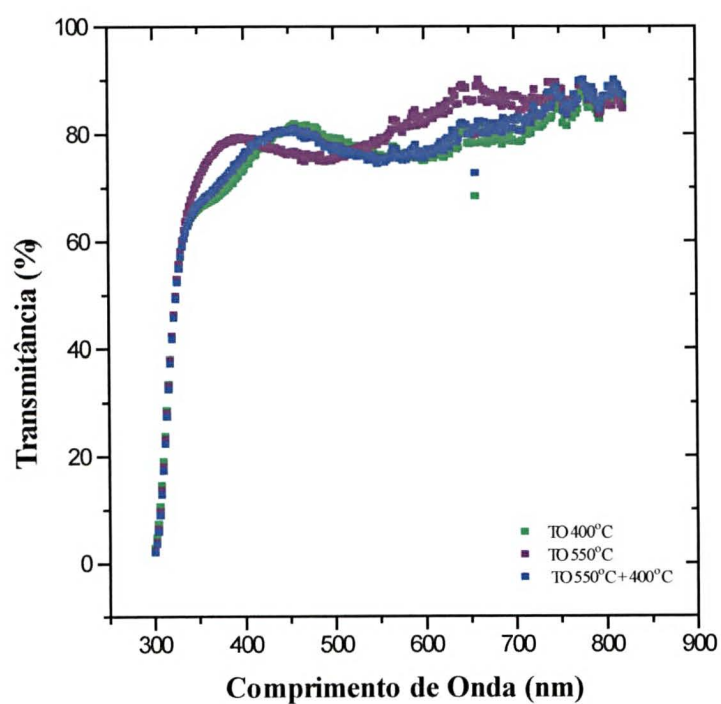


**Figura 3.3. Curva  $I \times V$  para amostra de TO com contato de Au.**

Com medidas de Efeito Hall, nas quais utilizou-se índio como contato metálico, determinou-se o número de portadores e a mobilidade dos filmes de Óxido de Estanho depositados a 550°C, 400 °C e (550 °C+400 °C). Os resultados obtidos estão relacionados na tabela IV.

*Tabela IV - Resultados obtidos para a densidade de portadores e mobilidade de filmes de Óxido de Estanho.*

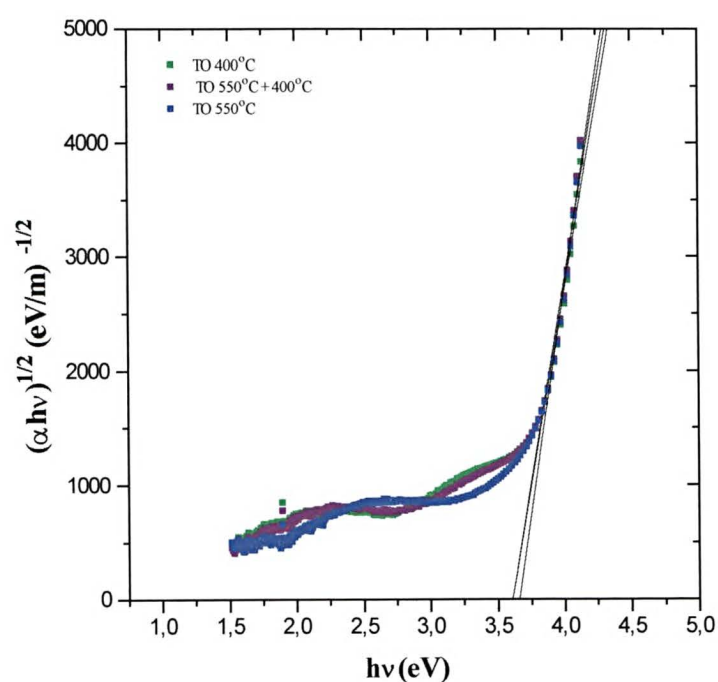
	TO (400 °C)	TO (550 °C)	TO (550 °C+400 °C)
$\rho$ ( $10^{-5} \Omega\text{cm}$ )	$23,8 \pm 16,1$	$2,8 \pm 6,6$	$4,5 \pm 2,9$
$n$ ( $10^{19} \text{cm}^{-3}$ )	$6,6 \pm 1,9$	$2,8 \pm 1,6$	$36,1 \pm 23,1$
$\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	5,2	79,5	11,2
$e$ (Å)	1500	4000	2200



*Figura 3.4. Espectro de Transmissão dos filmes de Óxido de Estanho.*

Com a medida do espectro da transmitância dos filmes de Óxido de Estanho verificou-se que a transmitância dos filmes é superior a 80% na maior parte do intervalo correspondente à luz visível, como mostra a figura 3.4.

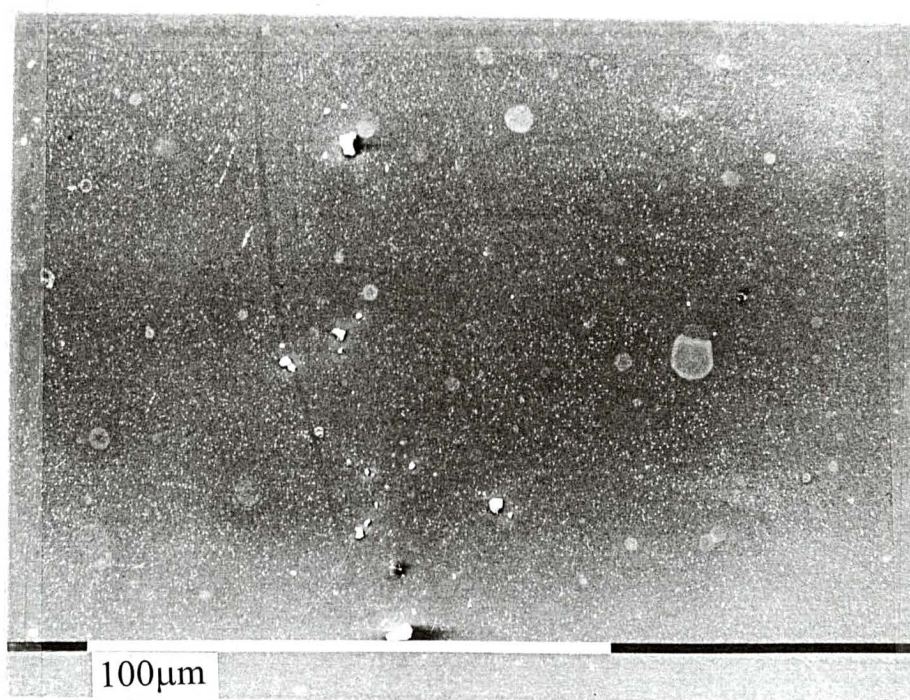
Com estes espectros de transmissão calculou-se o coeficiente de absorção a fim de se determinar a lacuna de energia (“gap”) do Óxido de Estanho. A figura 3.5 mostra os coeficientes de transmissão determinados para filmes de TO produzidos a 400 °C, 550 °C e (550 °C + 400 °C).



**Figura 3.5** Determinação do valor da banda proibida para os filmes de TO.

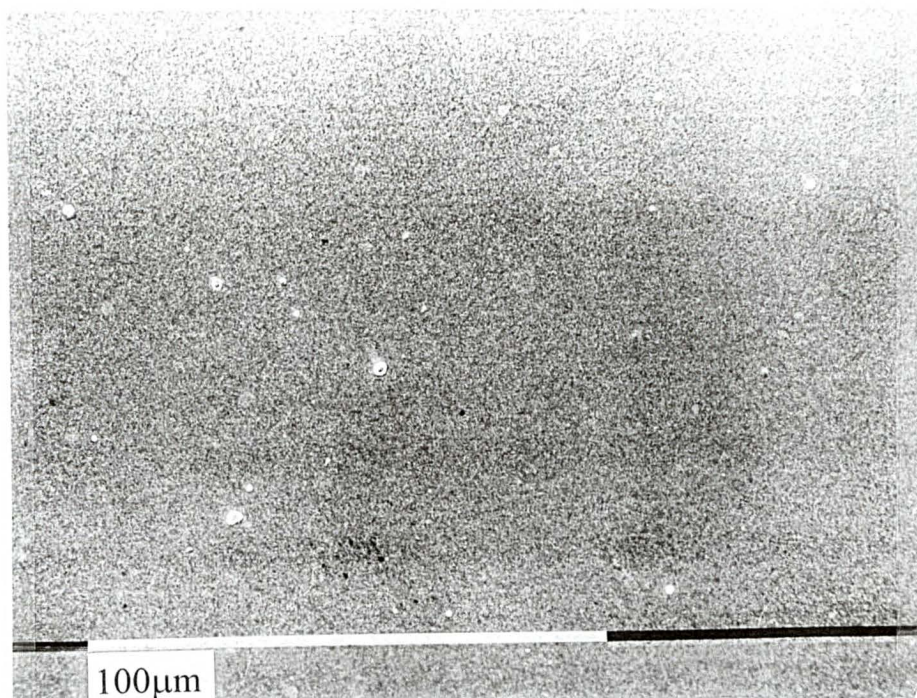
Medindo-se o espectro de transmissão óptica para 12 amostras, calculou-se os coeficientes de absorção para cada amostra e, com gráficos como o apresentado na figura 3.5, encontrou-se o valor de  $3.6 \pm 0.04$  eV para a banda proibida.

A morfologia dos filmes de Óxido de Estanho foi investigada por microscopia eletrônica de varredura. A figura 3.6 mostra que os filmes de TO obtidos a 400°C apresentam alguns cristais maiores, enquanto que os cristais pequenos (pontinho brancos na foto) não estão distribuídos de forma homogênea. Já nos filmes obtidos a 550°C não é verificado a existência de tantos cristais grandes, e o filme se mostra bem mais homogêneo do que os de 400°C, como pode ser visto na figura 3.7. Apesar da resistividade e transmitância dos filmes de dupla camada de TO, apresentarem resultados comparáveis aos dos filmes de 550°C, a qualidade da morfologia destes filmes é bem inferior. Na figura 3.8, observa-se que filmes de camada dupla de TO apresentam a superfície irregular, onde em algumas regiões pode ser observado algumas falhas, ou buracos no filme. Estes filmes também apresentam um grande número de cristais grandes, como os apresentados por filmes obtidos a 400°C.

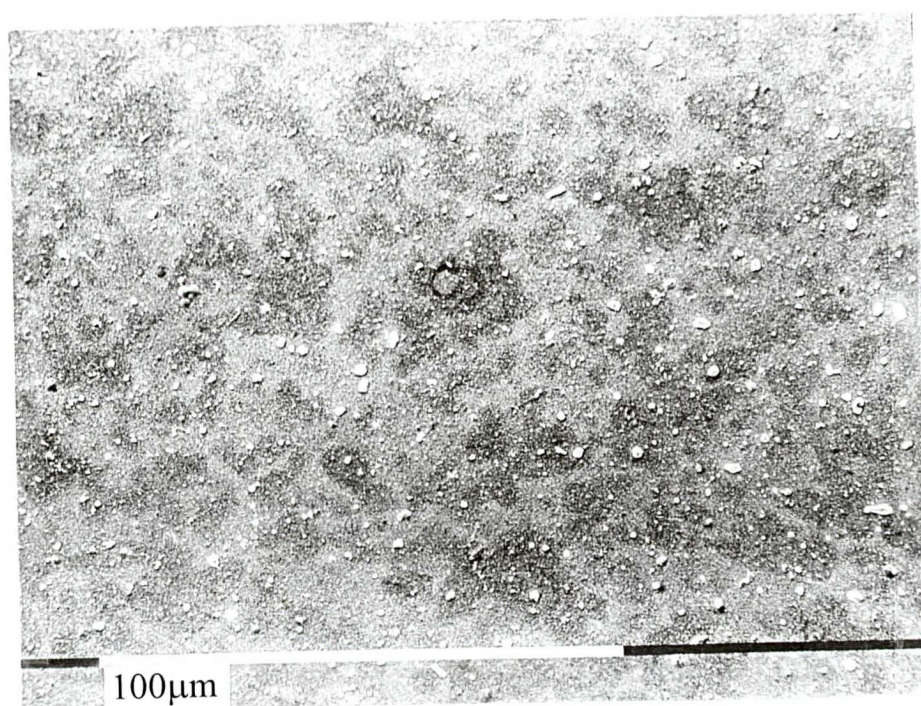


*Figura 3.6. Micrografia eletrônica dos filmes de TO depositados a 400°C.*





*Figura 3.7. Micrografia eletrônica dos filmes de TO depositados a 550°C.*



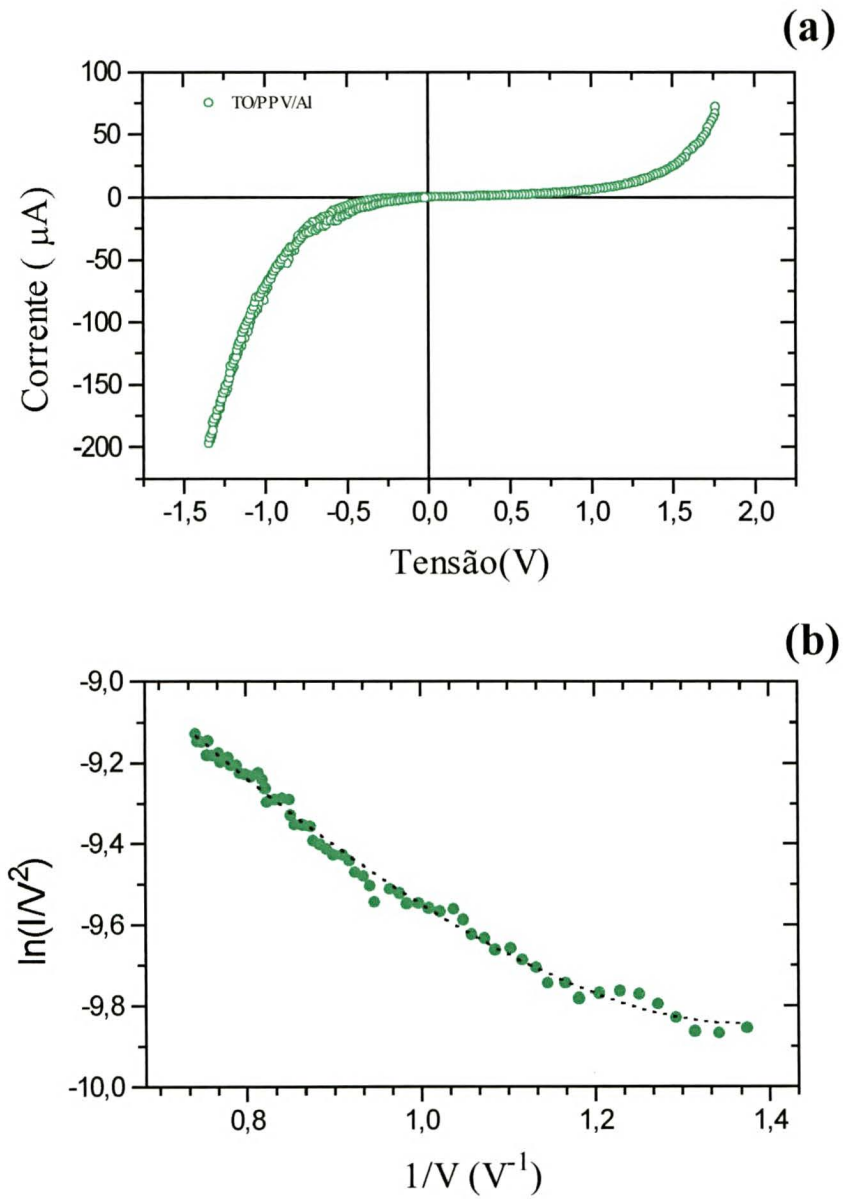
*Figura 3.8. Micrografia eletrônica dos filmes de TO com dupla camada (550°C + 400°C)*

Uma vez caracterizadas as propriedades óticas e elétricas dos filmes de Óxido de Estanho, os filmes obtidos a 550°C foram escolhidos para serem utilizados como contato transparente nos diodos emissores de luz, já que apresentam menor resistividade com alta transmitância óptica e morfologia regular.

Foram produzidos diodos emissores de luz com diferentes contatos elétricos, sendo eles metálicos e blendas poliméricas. Foram utilizados contatos de Al, In, Au e Polianilina (PANI). A polianilina utilizada é dopada com ácido canforsulfônico(CSA), na proporção 1:0,5 w/w (PANI/CSA)<sup>[73]</sup>, dissolvida em m-cresol(1% w/w) formando blendas com PMMA(poli metil metacrelato), também dissolvido em m-cresol(4%w/w), numa proporção ajustada para obter uma concentração de 5% e 10% w/w de PANI em PMMA<sup>[71]</sup>, respectivamente. No restante do trabalho sempre que as blendas de PANI e PMMA forem utilizadas como contato, serão simbolizadas pela sigla PANI(5%) ou PANI(10%) dependendo da concentração utilizada, somente para simplificar a notação.

Verificou-se que estes dispositivos emitem luz com todos estes contatos, Al, In, Au, PANI. Porém quando o contato é de Al, o dispositivo emite luz quando o TO está positivamente polarizado em relação ao Al. Já quando o contato é de Au ou de Polianilina, o diodo emite luz quando o TO está negativamente polarizado em relação à PANI. Este fato comprova que o TO injeta buracos e elétrons em diodos emissores de luz. Para que o mecanismo de injeção fosse entendido, dispositivos com estes contatos foram caracterizados.

Os primeiros diodos a serem caracterizados possuem a seguinte estrutura, TO/PPV/Al, sendo que  $\phi_{Al}=4.28$  eV e  $\phi_{TO} = 4.8$  eV. As curvas características destes dispositivos são representadas pela figura 3.9(a), onde no primeiro quadrante da curva o contato de TO (550°C) encontra-se positivamente polarizado em relação ao alumínio.



**Figura 3.9.** (a) Curva Característica,  $I \times V$ , para diodos emissores de luz com a estrutura TO(550°C)/PPV/Al. (b) Gráfico de Fowler-Nordheim modificado para TO negativamente polarizado em relação ao eletrodo de Al. (•) Medida Experimental, (---) curva teórica utilizando o modelo expresso pela equação (3).

Considerando o modelo de Fowler-Nordheim de tunelamento modificado onde  $T \neq 0K$ , para o terceiro quadrante destas curvas, obtém-se o gráfico do  $\ln (IV^{-2})$  em função de  $V^{-1}$ , figura 3.9(b), e então pode-se determinar uma altura de barreira efetiva, ajustando numericamente os parâmetros da equação (3) com os valores obtidos experimentalmente.

Fazendo-se este ajuste foi encontrada uma altura de barreira igual a 0.18 eV para a injeção de elétrons na interface TO(550°C)/PPV.

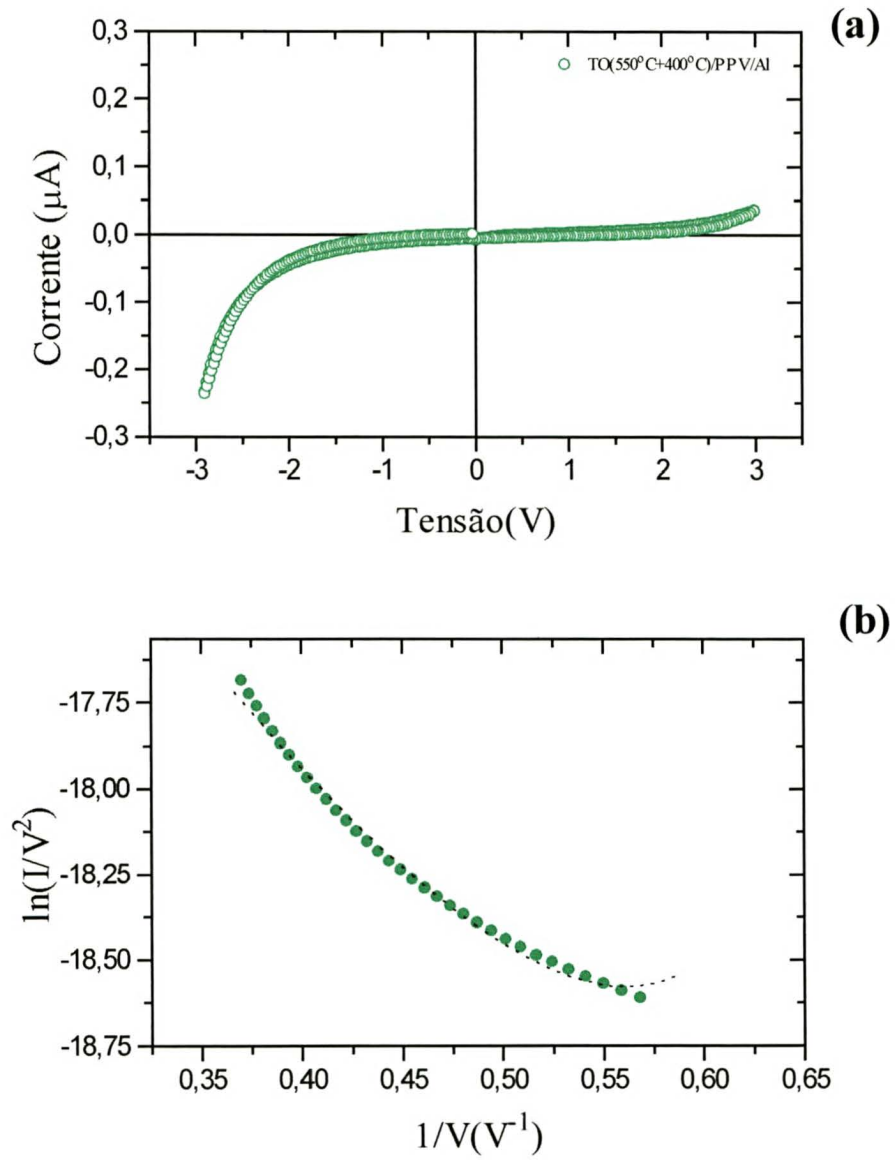
Filmes de TO com dupla camada (550°C+400°C), também foram utilizados como eletrodo em LEDs. Em dispositivos com estrutura TO(550°C+400°C)/PPV/Al, a variação da corrente elétrica em função da diferença de potencial aplicada é representada na figura 3.10(a). Esta medida também foi feita com o TO positivamente polarizado em relação ao contato de alumínio.

Considerou-se os dados obtidos no terceiro quadrante da figura 3.10(a), onde a injeção de elétrons do TO para o PPV é predominante para obter-se o gráfico de Fowler-Nordheim modificado, figura 3.10(b).

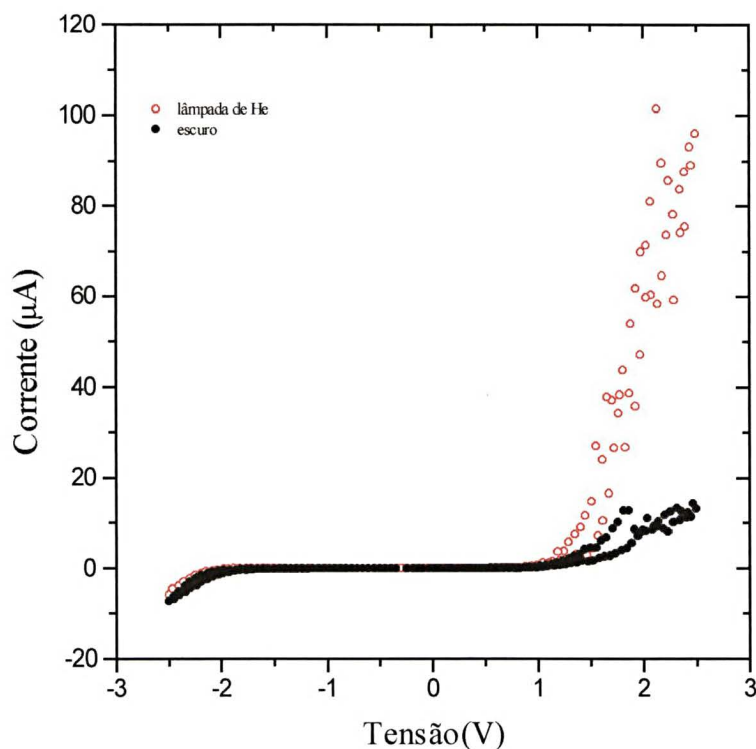
Novamente, ajustando numericamente os valores medidos experimentalmente com os parâmetros da equação (3), foi encontrado para a injeção de elétrons na interface TO(550°C+400°C)/PPV um valor para a altura de barreira efetiva igual a 0.27eV. Com isso, observa-se que a injeção de carga é diferente para filmes de TO obtidos a temperatura de substrato diferentes.

Foi verificado também que a corrente apresenta valores diferentes para medidas feitas sob iluminação e medidas feitas no escuro. Escolheu-se lâmpadas de Hélio e de Cádmiu, que apresentam em seus espectros linhas espectrais de energia próximas (maiores) ou iguais<sup>[74]</sup> à energia da banda proibida do TO, 3.6 eV. A medida de  $I \times V$  foi feita primeiramente com a amostra no escuro e posteriormente com a amostra sob iluminação das lâmpadas citadas acima. Nesta medida a amostra foi posicionada de forma que o TO ficasse sob a iluminação da lâmpada. A figura 3.11 mostra a dependência da corrente elétrica em função da diferença de potencial aplicada, para um mesmo contato de um diodo com a estrutura TO(550°C)/PPV/Al.





**Figura 3.10.** (a) Curva Característica,  $I \times V$ , para diodos emissores de luz com a estrutura  $TO(550^{\circ}C+400^{\circ}C)/PPV/Al$ . (b) Gráfico de Fowler-Nordheim modificado para  $TO$  negativamente polarizado em relação ao eletrodo de  $Al$ . ( $\bullet$ ) Medida Experimental, (---) curva teórica, utilizando o modelo expresso pela equação (3).

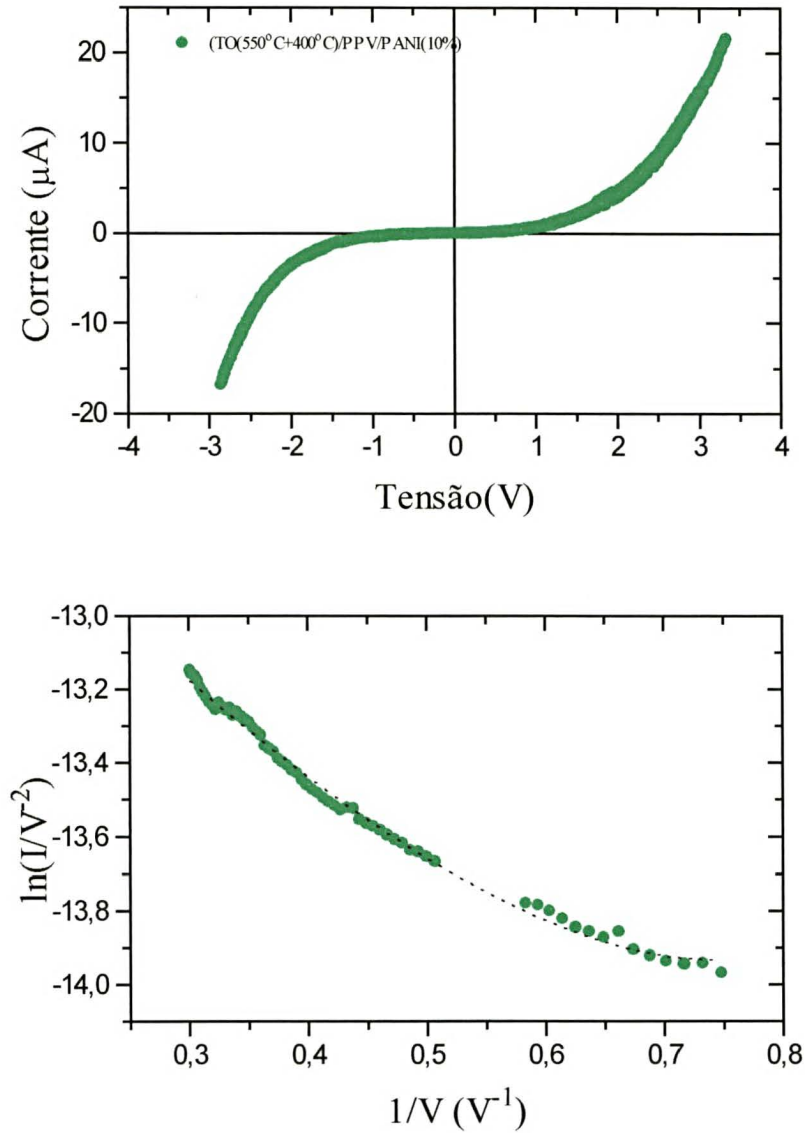


**Figura 3.11** Curva  $I \times V$ , para diodo com estrutura TO(550°C)/PPV/Al. Medidas feitas sob iluminação de lâmpada de He e no escuro.

Na figura acima percebe-se claramente que quando a amostra está sob iluminação a corrente elétrica apresenta um valor maior. Como o contato de TO foi iluminado, pode-se observar que por absorção óptica é possível aumentar-se o número de portadores nos filmes de Óxido de Estanho. Uma vez que o TO está positivamente polarizado em relação ao outro eletrodo, desta forma aumenta-se o número de buracos no dispositivo.

Outro diodo caracterizado foi o LED onde utilizou-se a polianilina como contato elétrico. A polianilina apresenta uma pequena barreira para a injeção de buracos na interface PANI(5%)/PPV, igual a  $0.20\text{eV}^{[72]}$  e na interface PANI(10%)/PPV, igual a  $0.10\text{eV}^{[72]}$ , sendo assim o potencial eletroquímico da polianilina está localizado próximo ao nível HOMO do

PPV, caracterizando alta função trabalho. O uso da PANI como contato possibilita o estudo da injeção de buracos na interface TO/PPV.



**Figura 3.12.(a) Curva Característica,  $I \times V$ , para diodos emissores de luz com a estrutura TO(550°C+400°C)/PPV/PANI(10%). (b) Gráfico de Fowler-Nordheim modificado para TO positivamente polarizado em relação ao eletrodo de PANI. (•) Medida Experimental, (--) curva teórica, utilizando o modelo expresso pela equação (3).**

As curvas características destes dispositivos, TO/PPV/PANI, representadas na figura 3.12(a), foram obtidas com o TO positivamente polarizado em relação à polianilina. No primeiro quadrante destas curvas, o TO injeta buracos no PPV e a PANI não consegue injetar elétrons devido a grande altura de barreira existente para esta injeção.

Considerando os dados obtidos no primeiro quadrante, obtém-se o gráfico de Fowler-Nordheim, figura 3.12(b), que foi ajustado numericamente com os parâmetros da equação (3). Este ajuste numérico, mostra que a dependência da corrente em função da tensão aplicada é equivalente a uma altura de barreira de 0.10eV em uma interface metal/polímero, para a injeção de buracos na interface TO(550°C+400°C)/PPV.

***Tabela V Resumo das Propriedades Observadas dos dispositivos caracterizados***

<b>Dispositivo</b>	<b>Contato +</b>	<b>Propriedade Observada</b>
TO/PPV/Al	TO	Emissão de Luz
TO/PPV/Al	Al	Injeção de elétrons na interface TO/PPV
TO/PPV/PANI	TO	Injeção de buracos na interface TO/PPV
TO/PPV/PANI	PANI	Emissão de Luz



## **4 - Discussão**

No início deste trabalho dois objetivos foram propostos, sendo o primeiro a caracterização das propriedades óticas e elétricas de filmes de TO obtidos por CVD a diferentes temperaturas de substrato, a fim de se obter um contato transparente e condutor para diodos emissores de luz. O segundo objetivo consiste na investigação do processo de injeção de cargas na interface TO/PPV. A seguir serão analisados os resultados obtidos neste trabalho.

### **4.1 Filmes de Óxido de Estanho**

Primeiramente foi investigado o tipo de contato existente entre filmes de TO e alguns metais. Com medidas de  $I \times V$  foi verificado que o TO forma contato ôhmico com Al, Au, Cu e In, como é mostrado na figura 3.3. A amostra utilizada nestas medidas de  $I \times V$ , possui a geometria apresentada na figura 2.1, onde quatro contatos metálicos foram evaporados sobre o filme de TO. Utilizou-se estas mesmas amostras para analisar a variação da resistência do filme em relação ao tempo, figura 3.2. Para isso mediu-se a resistência de quatro amostras de TO obtidas a  $550^{\circ}\text{C}$ ,  $400^{\circ}\text{C}$  e camada dupla ( $550^{\circ}\text{C}+400^{\circ}\text{C}$ ), com contatos de In, Cu, Al, Au, totalizando 48 amostras preparadas nas mesmas condições e com o mesmo tempo de deposição.

Observando os dados relacionados nas tabelas I, II e III, nota-se que para uma mesma temperatura de substrato foram obtidos valores diferentes de resistência para cada metal utilizado como contato. Esta variação ocorre principalmente porque a grandeza representada naquelas

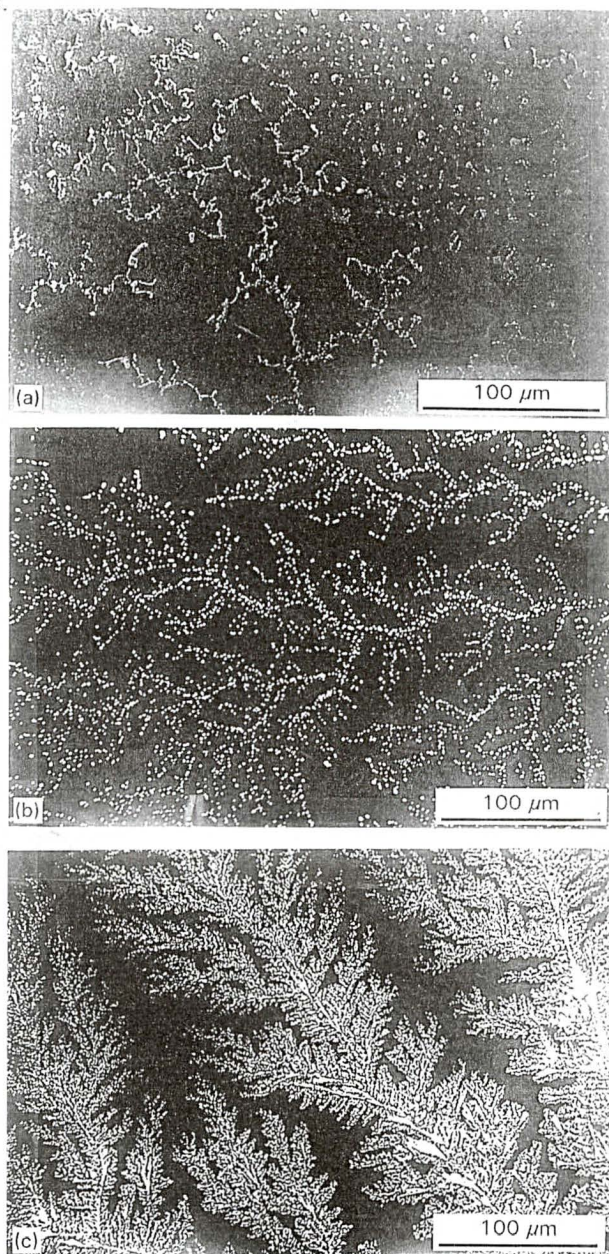
tabelas, resistência de filme, depende da espessura do filme, equação 2 e a espessura destas amostras não foi medida. Porém estas tabelas contém um resultado importante, nelas está explícita a diferença de ordem de grandeza existente para valores de resistência de filmes de TO obtidos a diferentes temperaturas de substrato. A resistência de filme para amostras obtidas a 550°C é da ordem de grandeza de  $10^2 \Omega/\square$ , enquanto que filmes obtidos a 400°C apresentam para resistência de filme valores na ordem de  $10^3 \Omega/\square$ .

As amostras utilizadas na medida de Efeito Hall possuem a geometria apresentada na figura 3.4, onde o In é utilizado como contato elétrico. Nesta geometria, observa-se que o filme de TO possui apenas 6mm, sendo assim, existe um degrau entre o filme e o vidro. Aproveitando-se este degrau, mediu-se a espessura destes filmes. Com esta medida e com a medida da Tensão Hall foi possível a determinação da mobilidade e do número de portadores do filmes de TO. Estes dados estão relacionados na tabela IV.

Os valores de densidade de portadores são semelhantes aos resultados obtidos por Shanthi, et al<sup>[51]</sup>, que verificaram que o número de portadores para filmes de Óxido de Estanho obtidos por “spray pyrolysis” é igual a  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Este mesmo grupo determinou que a transmitância óptica de filmes obtidos a 540°C é igual a 80% na faixa do visível., valor que também é semelhante aos resultados aqui apresentados, figura 3.4.

Comparando os filmes de TO obtidos na literatura<sup>[47,48]</sup>, com filmes de TO obtidos neste trabalho, nota-se que a morfologia apresentada por estes filmes possui maior uniformidade. Os filmes obtidos anteriormente<sup>[48]</sup>, também por CVD, apresentavam muitos grãos cristalinos grandes sendo que em filmes de camada dupla de TO observava-se a formação de estruturas dendríticas na superfície do filme. Nos filmes de 400°C observava-se um número maior de

observado na figura 4.1. Este mesmo fato é observado nas figuras 3.6 e 3.7, porém os grãos observados nos filmes obtidos neste trabalho são menores do que os observados nos filmes obtidos anteriormente.



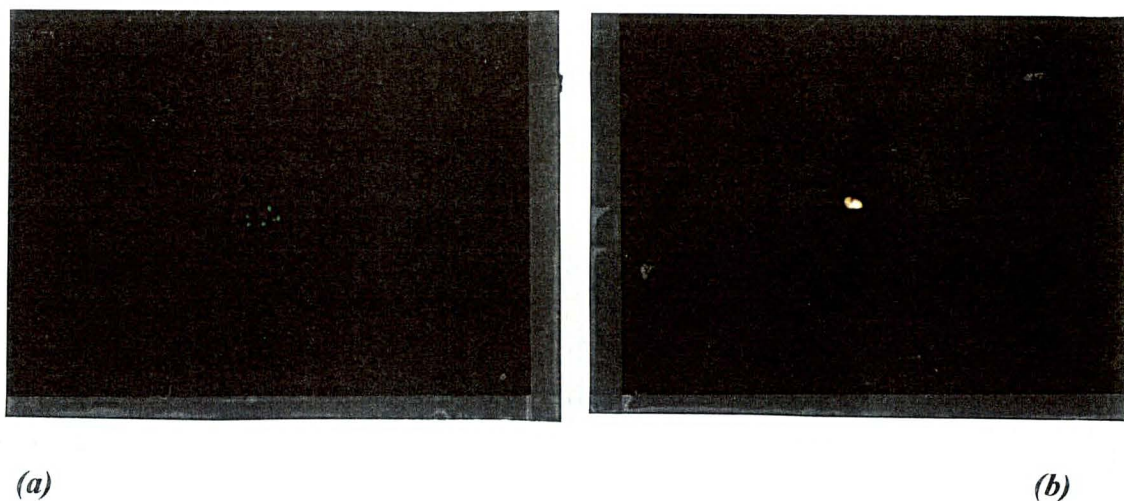
**Figura 4.1** Morfologia apresentada por filmes de TO obtidos em trabalhos anteriores, (a)

$400^{\circ}\text{C}$ , (b)  $560^{\circ}\text{C}$  e (c)  $(560^{\circ}\text{C}+400^{\circ}\text{C})^{[48]}$ .

A diferença apresentada na morfologia dos filmes de TO se deve ao fato de que o processo de deposição utilizado anteriormente<sup>[48]</sup> é diferente do atual<sup>[47]</sup>. Naquele, quatro filmes eram preparados ao mesmo tempo. Para isso, o tubo que conduz o vapor químico até o substrato, era movimentado a fim do vapor atingir as quatro lamínulas, sem o controle do tempo de deposição. Desta forma produzia-se filmes de TO mais espessos e com resistência mais baixa, além de apresentarem as diferenças na morfologia mostradas na figura 4.1. A reprodutibilidade das características dos filmes obtidos por este processo era baixa.

Modificando-se o processo de obtenção dos filmes<sup>[47]</sup> e controlando-se o tempo de deposição, tem-se obtido filmes com morfologia uniforme, espessura menor e a reprodutibilidade das características dos filmes é maior que a obtida pelo antigo processo.

O controle do tamanho destes grãos é de fundamental importância, pois quando estes filmes são utilizados como contato elétrico em LEDs, um grão cristalino pode furar o filme de polímero e provocar um pequeno curto-circuito no dispositivo. Se este grão for pequeno, com a passagem de corrente elétrica no dispositivo, estes pequenos curtos queimam, o que muitas vezes funde o contato metálico na região<sup>[43]</sup>. Assim, esta região fica isolada do resto do dispositivo, permitindo que este emita luz, mesmo que com área efetiva reduzida. Na figura 4.2(a), observa-se um LED onde apenas alguns pontos emitem, provavelmente devido a existência de muitos curtos na extensão do contato. Se os grãos cristalinos dos filmes de TO forem muito grandes, o curto-circuito por eles provocados não será destruído, fazendo com que o dispositivo emita luz apenas na região do curto. Esta emissão, de cor avermelhada, figura 4.2(b), indica que o dispositivo está queimando.



*Figura 4.2 Fotografia de um LED com estrutura TO/PPV/Al. (a) LED que apresenta pequenos curtos circuitos no eletrodo de.*

## 4.2 Filmes de TO como contato elétrico em LEDs

Após a análise das propriedades elétricas e ópticas dos filmes de TO produzidos por CVD, verificou-se que os filmes de TO obtidos a 550°C são os mais apropriados para serem utilizados como contato elétrico em LEDs. Estes filmes apresentam características que devem estar presentes em um dos eletrodos de um diodo emissor de luz. Uma destas características é a boa transmitância óptica, igual a 80%, na faixa do visível. Esta característica é necessária em um dos eletrodos do LED porque a luz produzida no polímero deve sair por um dos contatos. Além de

apresentarem boa transmitância, os filmes obtidos a 550°C possuem baixa resistividade, outra característica necessária em eletrodos de LEDs. Caso a resistência do eletrodo seja alta, o contato não emitirá luz de forma homogênea.

Os filmes de dupla camada de TO apresentam propriedades similares as dos filmes de 550°C, porém a morfologia apresentada por estes filmes não possui a mesma homogeneidade que as dos filmes de 550°C. Porém resultados obtidos anteriormente<sup>[18]</sup> mostram que a eficiência dos LEDs, TO/PPV/Al, é maior quando filmes de camada dupla de TO, (550°C + 400°C) são utilizados como eletrodo. A fim de se entender o motivo pelo qual o contato de TO(550°C+400°C) aparentemente é melhor que o de TO(550°C), investigou-se o mecanismo de injeção de cargas nas interfaces TO(550°C + 400°C)/PPV e TO(550°C)/PPV.

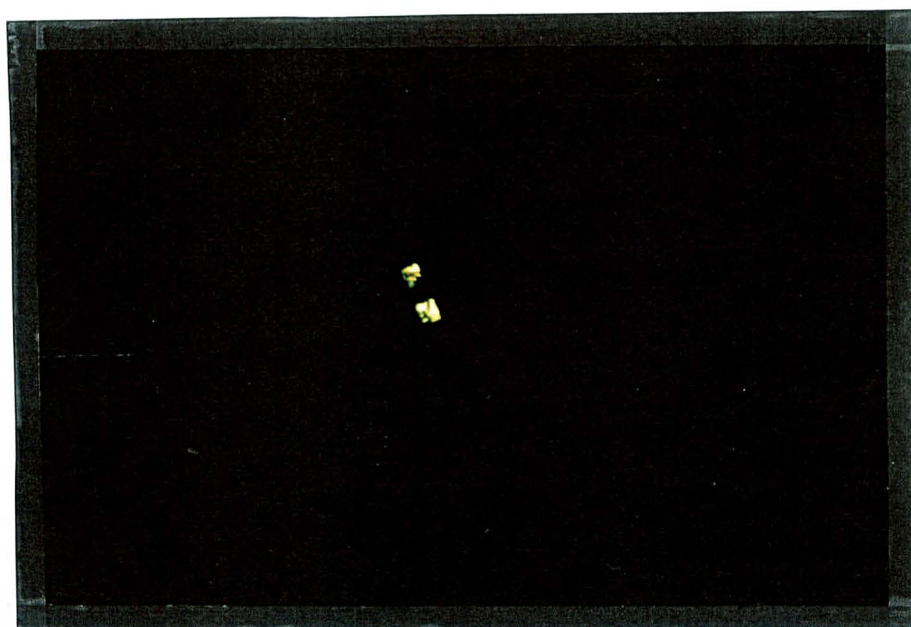
Verificou-se que na interface TO(550°C)/PPV a corrente elétrica apresenta uma dependência com a tensão aplicada equivalente a uma altura de barreira igual a 0,18eV para a injeção de elétrons, figura 3.9(b). Já na interface TO(550°C + 400°C)/PPV foi verificado que este equivalente a altura de barreira é maior, igual a 0,27eV, figura 3.10(b). Isto indica que o potencial químico de filmes de TO(550°C + 400°C) está localizado abaixo do potencial químico do TO(550°C). Desta forma os filmes de camada dupla apresentam maior eficiência quando utilizados como contato injetor de buracos.

Filmes de ITO, que apresentam características similares às dos filmes de TO, tais como baixa resistividade, alta transmitância óptica e número de portadores na ordem de  $10^{20}\text{cm}^{-3}$  [75], vêm sendo utilizados como contato injetor de buracos em diodos emissores de luz. Devido a este fato, os filmes de TO foram inicialmente utilizados como contato injetor de buracos em dispositivos com a estrutura TO/PPV/Al.



#### 4.2.1 Contato Injetor de Buracos

Verificou-se que dispositivos com estrutura TO/PPV/Al emitem luz tanto para eletrodos de TO obtidos a temperatura de substrato igual a  $550^{\circ}\text{C}$  como para filmes de TO com camada dupla, ( $550^{\circ}\text{C}+400^{\circ}\text{C}$ ) . Estes dispositivos emitem luz quando o eletrodo de TO está positivamente polarizado em relação ao alumínio, figura 4.3. Ou seja, o LED emite luz quando o TO injeta buracos e o Al injeta elétrons.



*Figura 4.3 Fotografia de um LED, com estrutura TO/PPV/Al, onde o TO está positivamente polarizado em relação ao contato de alumínio*

Para determinar-se a altura de barreira existente na injeção de buracos do TO para o PPV utilizando os métodos conhecidos para a injeção de elétrons, deve-se analisar o primeiro quadrante das curvas características destes dispositivos, figura 3.9. Verifica-se, porém, que nesta

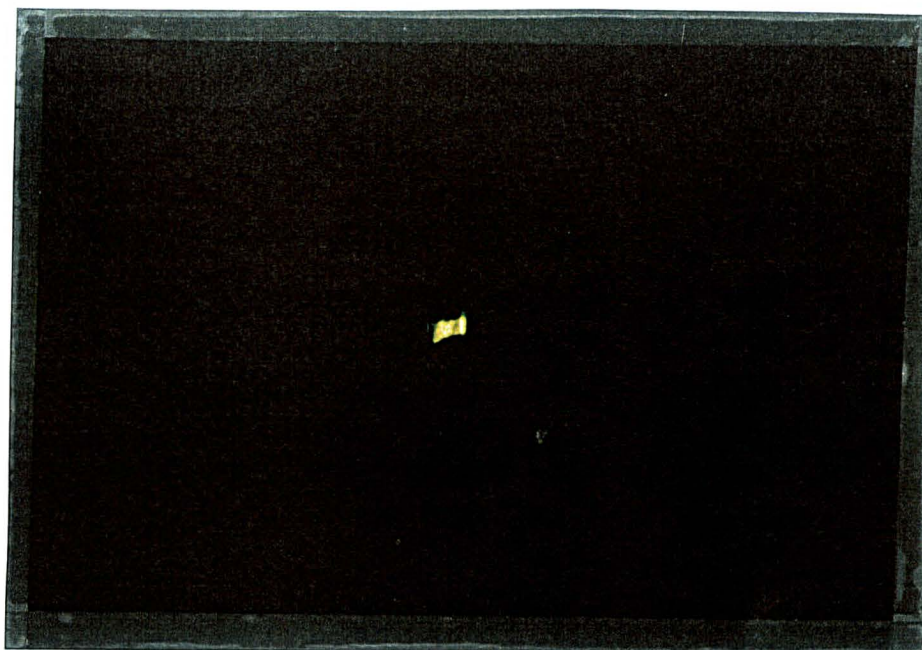
configuração o gráfico de Fowler-Nordheim não apresenta o comportamento esperado. Isto se deve ao fato de que a injeção de buracos do TO não é predominante, pois o que se observa é a injeção simultânea de elétrons do alumínio e buracos do TO.

Para a injeção de buracos tornar-se dominante, optou-se pela troca do eletrodo de alumínio por um eletrodo de PANI, que apresenta uma barreira grande para a injeção de elétrons. Desta forma, no primeiro quadrante da figura 3.12 seria observada somente a injeção de buracos do TO para o PPV. Porém mantendo a mesma polaridade, TO positivamente polarizado em relação à polianilina, verificou-se que mesmo para valores altos de tensão aplicada, próximo a 300V, este dispositivo (TO/PPV/PANI) não emite luz.

#### **4.2.2 Contato Injetor de Elétrons**

Lembrando que na caracterização dos filmes de TO foi verificado que o mesmo é um semicondutor do tipo-n, seria natural que este material injetasse elétrons em um dispositivo. Uma vez que polianilina vem sendo utilizada como contato injetor de buracos, inverteu-se a polaridade do dispositivo TO/PPV/PANI. Ou seja, o dispositivo foi ligado de forma que o TO ficasse negativamente polarizado em relação à polianilina. Verificou-se então, que com esta polaridade o dispositivo emite luz, figura 4.4, confirmando que realmente o TO injeta elétrons no dispositivo.





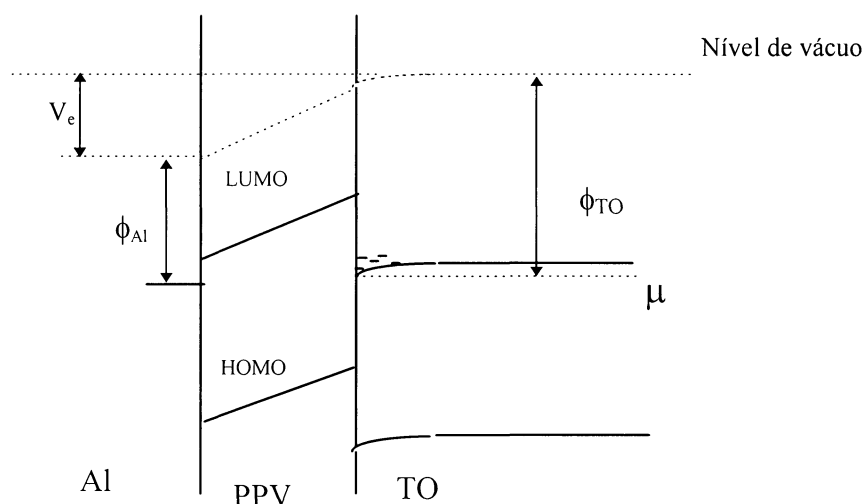
*Figura 4.4 Fotografia de um LED com estrutura TO/PPV/PANI, onde o TO está negativamente polarizado em relação ao contato de polianilina.*

Com isso verificou-se que o TO pode ser utilizado tanto como contato injetor de buracos, quanto como contato injetor de elétrons. Para entender cada um destes processos de injeção de carga, os resultados obtidos com dispositivos TO/PPV/Al serão analisados separadamente dos resultados obtidos para dispositivos de TO/PPV/PANI.

### **4.3 Injeção de Elétrons na interface TO/PPV**

Neste ítem serão considerados LEDs que possuem a seguinte estrutura TO/PPV/Al. A medida da variação da corrente em função da tensão aplicada é feita de forma que o TO esteja

positivamente polarizado em relação ao alumínio. Para o estudo do processo de injeção de cargas neste dispositivo será feita uma analogia com uma estrutura MIS, porém vale lembrar que a estrutura MIS analisada na introdução consiste numa junção ideal, enquanto que na junção TO/PPV/Al, as funções trabalho dos materiais são diferentes e o PPV permite que haja transferência de carga de um material para outro, resultando na seguinte estrutura de bandas, para o equilíbrio.

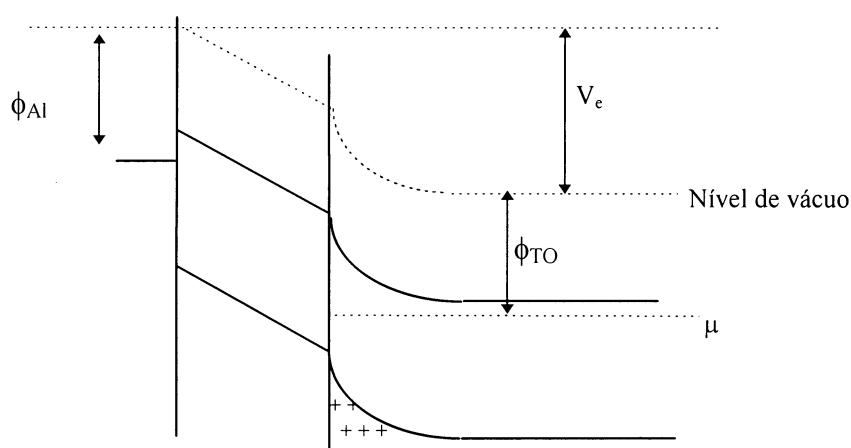


**Figura 4.5 Esquema de bandas para a junção TO/PPV/Al no equilíbrio, junção não-ideal.**

Uma vez que a função trabalho do alumínio é menor que a função trabalho do TO,  $\phi_{TO} = 4.8\text{eV}^{[52]}$ , quando Al, PPV e TO são postos em contato, elétrons do alumínio que possuem maior energia passam pelo polímero em direção ao TO, onde ficam acumulados. Esta transferência de cargas que é equivalente à aplicação de uma diferença de potencial positiva,  $V_e$ , no metal,

gerando um campo elétrico no dispositivo. Este campo é redistribuído entre o PPV e a zona de depleção do TO, provocando um desvio nos níveis HOMO e LUMO do polímero e nas bandas de valência e condução do TO.

Considerando o primeiro quadrante das curvas características dos dispositivos TO/PPV/Al, no qual uma diferença de potencial positiva em relação ao alumínio é aplicada sobre o TO, a estrutura de bandas é representada na figura 4.6.



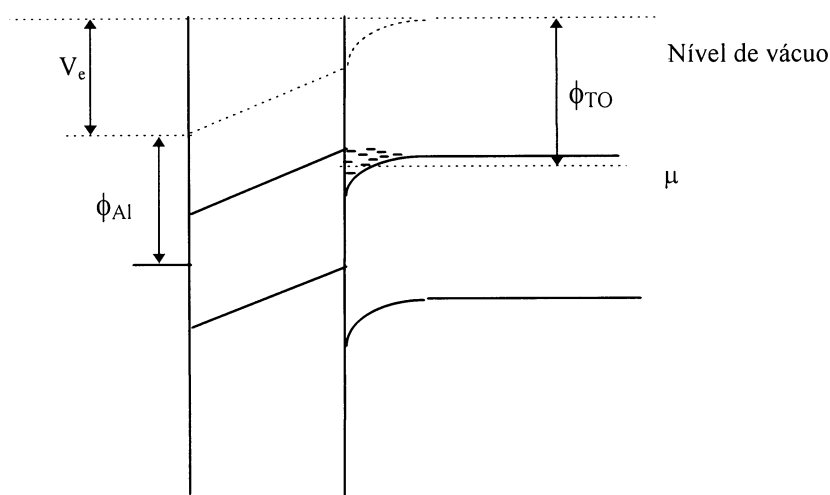
**Figura 4.6 Estrutura de bandas para a junção TO/PPV/Al, com uma diferença de potencial negativa aplicada sobre o metal em relação ao TO.**

Nota-se que com o aumento da tensão aplicada os buracos necessários para que haja a emissão de luz neste dispositivo irão se acumular na camada de inversão, assim que o potencial químico atingir a banda de valência. Nesta configuração, observa-se também que é possível a

injeção de elétrons do Al para o PPV. Se a tensão aplicada for aumentada, mais buracos irão se acumular na camada de inversão do TO e a injeção dos mesmos será maior.

Uma vez que a injeção de elétrons e buracos ocorre simultaneamente, os dados obtidos com o TO positivo e o alumínio negativo não podem ser utilizados para a investigação de injeção de carga. Isto explica a inconsistência encontrada nos gráficos de Fowler-Nordheim para esta configuração. Para que o estudo da injeção de carga fosse possível seria preciso que a injeção de um dos eletrodos fosse fortemente predominante em relação à injeção do outro.

Analisando agora o terceiro quadrante das curvas características dos dispositivos TO/PPV/Al, figura 3.9(a), onde o TO está negativamente polarizado em relação ao alumínio, o esquema de bandas é diferente, como representado na figura 4.7.



**Figura 4.7** Estrutura de bandas para a junção TO/PPV/Al, com uma diferença de potencial positiva aplicada sobre o metal em relação ao TO.

Verifica-se que nesta configuração não ocorre a injeção de buracos por parte do alumínio, pois a altura de barreira para que esta injeção ocorra é muito alta. Porém o TO pode injetar uma grande quantidade de elétrons no dispositivo. E quanto maior for a diferença de potencial aplicada maior será o número de elétrons disponíveis na banda de condução do TO e menor será a altura de barreira para que a injeção de elétrons ocorra. Isto explica o fato de que no terceiro quadrante das curvas características destes dispositivos, figura 3.9(a), a corrente elétrica cresce mais rapidamente que no primeiro quadrante, pois a barreira existente para a injeção de elétrons na interface TO/PPV é pequena, 0.18 eV. Considerando-se esta última configuração pode-se investigar a injeção de elétrons na interface TO/PPV, porque no terceiro quadrante das curvas características somente é observada a injeção de elétrons do TO para o PPV.

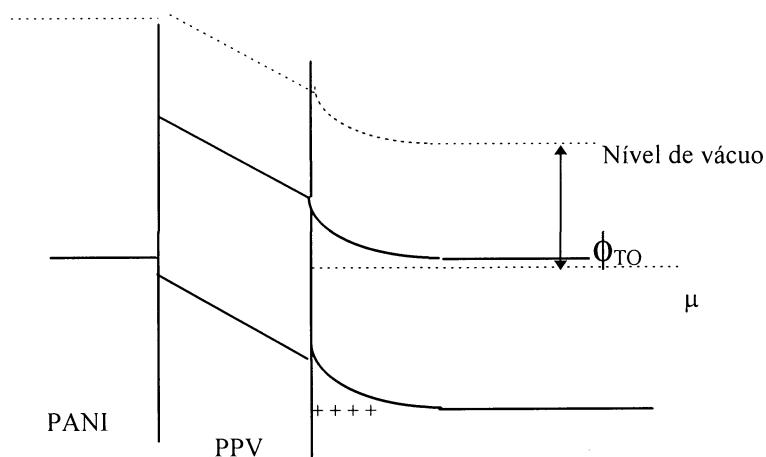
Utilizando o modelo de tunelamento para interfaces metal/semicondutor, apresentado na seção 1.3, estimou-se um valor equivalente de altura de barreira, aproximadamente 0.18 eV, para a injeção de elétrons na interface TO/PPV. Este valor é dito equivalente porque o modelo de tunelamento das interfaces Metal/Polímero não é apropriado para descrever a dependência da corrente com a tensão aplicada para junções Semicondutor/Polímero.

## 4.4 Injeção de Buracos na Interface TO/PPV

Para analisar a injeção de buracos na interface TO/PPV, serão considerados dispositivos com a estrutura TO/PPV/PANI. As medidas de IxV destes dispositivos foram feitas com o TO positivamente polarizado em relação ao contato de PANI. O estudo do processo de injeção de cargas neste dispositivo será feito considerando-se uma analogia com a estrutura MIS.

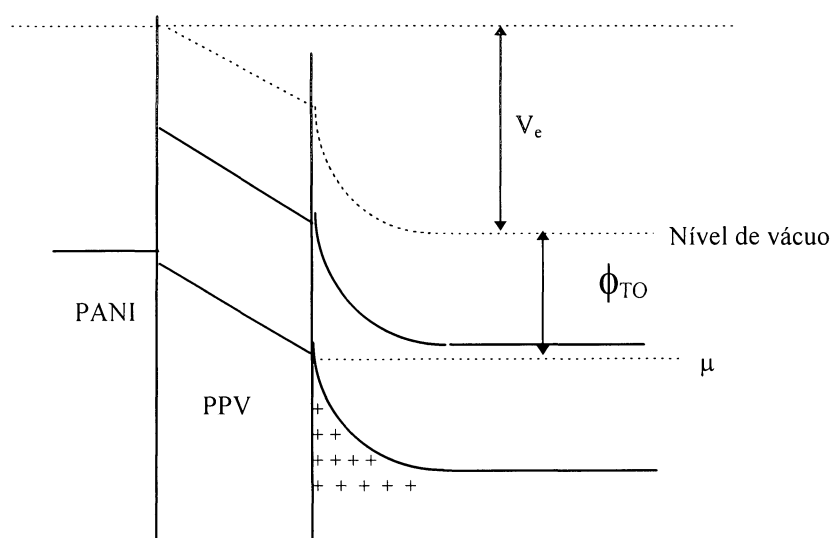
O valor da função trabalho da PANI não é conhecido, porém a altura de barreira encontrada para a injeção de buracos na interface PPV/PANI possui valor de  $0.2\text{eV}^{[72]}$ . Com isso pode-se assumir que o potencial químico da PANI está localizado próximo do nível HOMO do PPV, caracterizando uma função trabalho maior que a função trabalho do TO.

Colocando estes três materiais em contato, TO/PPV/PANI, cargas são transferidas do TO para a PANI, uma vez que esta junção não é ideal, fazendo com que o potencial eletroquímico dos dois materiais se igualem. Esta transferência de carga gera um campo elétrico que faz com que as bandas do TO e do PPV sofram um desvio. Quando o equilíbrio é atingido a estrutura de bandas deste dispositivo apresentará a configuração da figura 4.8.



**Figura 4.8** Esquema de bandas para a junção TO/PPV/PANI no equilíbrio.

Aplicando uma diferença de potencial positiva sobre o TO em relação à PANI, situação representada no primeiro quadrante da figura 3.12(a), a estrutura de bandas deste dispositivo sofre uma alteração, sendo representada na figura 4.9.



**Figura 4.9 Estrutura de bandas para a junção TO/PPV/PANI, com uma diferença de potencial positiva aplicada sobre o TO em relação à PANI.**

Observando a estrutura de bandas acima, nota-se que a camada de inversão que possibilita que o TO injete buracos no dispositivo foi atingida e que o PPV não apresenta barreira para a injeção destas cargas, uma vez que a banda de valência do TO está abaixo do nível HOMO do PPV. Com isso o modelo de Fowler-Nordheim torna-se inadequado para o estudo da injeção de cargas na interface TO/PPV. A informação obtida utilizando este modelo se restringe à

dependência equivalente da corrente elétrica a de uma barreira de altura igual a 0.10 eV, numa interface Metal/Polímero. Na figura 4.9 fica claro que o problema da injeção de buracos na interface TO/PPV não é a altura de barreira e sim a formação de buracos e o acúmulo dos mesmos na camada de inversão. Para que buracos se acumulem na banda de valência do TO é necessário a aplicação de uma diferença de potencial positiva no TO em relação ao outro eletrodo. Uma maneira de aumentar o número de buracos na camada de inversão é a iluminação do eletrodo de TO com uma lâmpada que possua raios com energia próxima ou maior que a energia da banda proibida deste material, 3.6 eV. Como foi mostrado na figura 3.11, a iluminação do contato de TO com lâmpada de He aumenta o número de portadores minoritários no dispositivo.

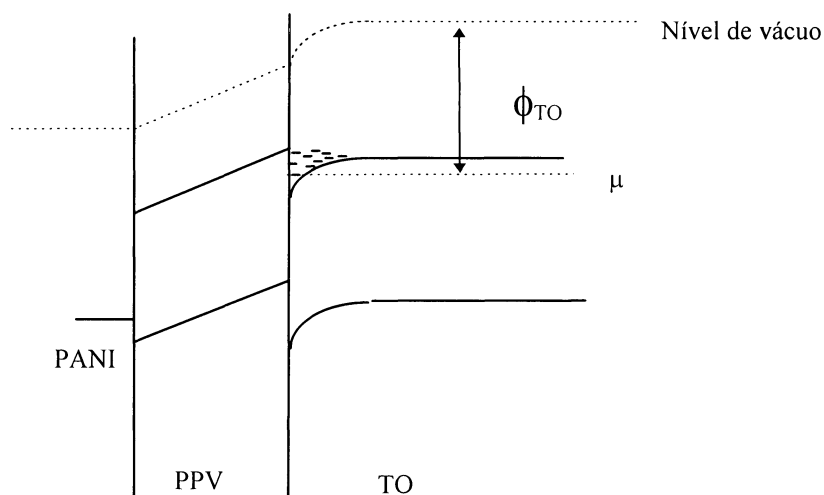
Com a figura 4.9 também é possível a compreensão do motivo pelo qual dispositivos de TO/PPV/PANI não emitem luz com esta mesma polaridade ( TO positivamente polarizado em relação ao outro eletrodo ), pois a PANI não consegue injetar elétrons no dispositivo devido a grande altura de barreira existente para esta injeção. Assim, não há recombinação de cargas para que haja emissão de luz.

Contatos de ITO são utilizados como eletrodo injetor de buracos por vários grupos que produzem LEDs com camada ativa polimérica. Este material é tratado como um metal que possui nível de Fermi localizado próximo ao nível HOMO do polímero. Quando a polaridade do ITO é positiva em relação ao outro eletrodo, este material injeta buracos no dispositivo. Porém, como já foi mencionado neste trabalho, o ITO também é um semicondutor do tipo-n, possuindo, inclusive, número de portadores maior que o do TO, fato que não é mencionado na literatura. Nenhum artigo cita o processo pelo qual o ITO adquire buracos para serem injetados no dispositivo. E o



cálculo para a injeção de cargas em interfaces isolante/semicondutor, caso não ideal, não é conhecido. Para aumentar a eficiência dos LEDs produzidos por estes grupos é necessário o uso de eletrodos metálicos de baixa função trabalho, como o Ca, que é um material extremamente reativo. Resumindo, para melhorar a eficiência do dispositivo seu tempo de vida é reduzido.

Como foi feito anteriormente no presente trabalho, aplica-se o método de tunelamento para interface metal/polímero, que é conhecido. Porém estes dados devem ser cuidadosamente interpretados, pois como foi visto, o processo de injeção de buracos na interface TO/PPV não ocorre por tunelamento.



***Figura 4.10 Estrutura de bandas para a junção TO/PPV/PANI, com uma diferença de potencial negativa aplicada sobre o TO em relação à PANI.***

Deve-se ainda considerar o terceiro quadrante das figura 3.12(a), onde o TO está negativamente polarizado em relação à polianilina. A estrutura de bandas será dada pela figura 4.10, onde o TO pode injetar uma grande quantidade de elétrons no dispositivo enquanto que a PANI injeta buracos, fato devido a baixa altura de barreira existente para esta injeção. Isto explica porque os LEDs de TO/PPV/PANI emitem luz quando ligados com esta polaridade.

Esses LEDs aparentemente possuem eficiência e tempo de vida maior do que aqueles onde o TO foi utilizado como contato injetor de buracos. Esse fato foi observado, porém por falta de equipamento adequado não foi possível medir a intensidade luminosa emitida por estes dispositivos.

## Conclusão

Neste trabalho foram produzidos e caracterizados filmes de Óxido de Estanho obtidos por CVD, a diferentes temperaturas de substrato. A caracterização das propriedades elétricas e ópticas destes filmes, mostra que filmes obtidos a 550<sup>0</sup> C e filmes obtidos com camada dupla de TO (550<sup>0</sup>C+400<sup>0</sup>C), possuem valores maiores para mobilidade e baixos valores de resistividade se comparados aqueles obtidos a 400<sup>0</sup>C, enquanto que a transmitância óptica destes filmes é de 80% na faixa do visível. Estas características fazem com que estes filmes possam ser utilizados como contato elétrico em diodos emissores de luz.

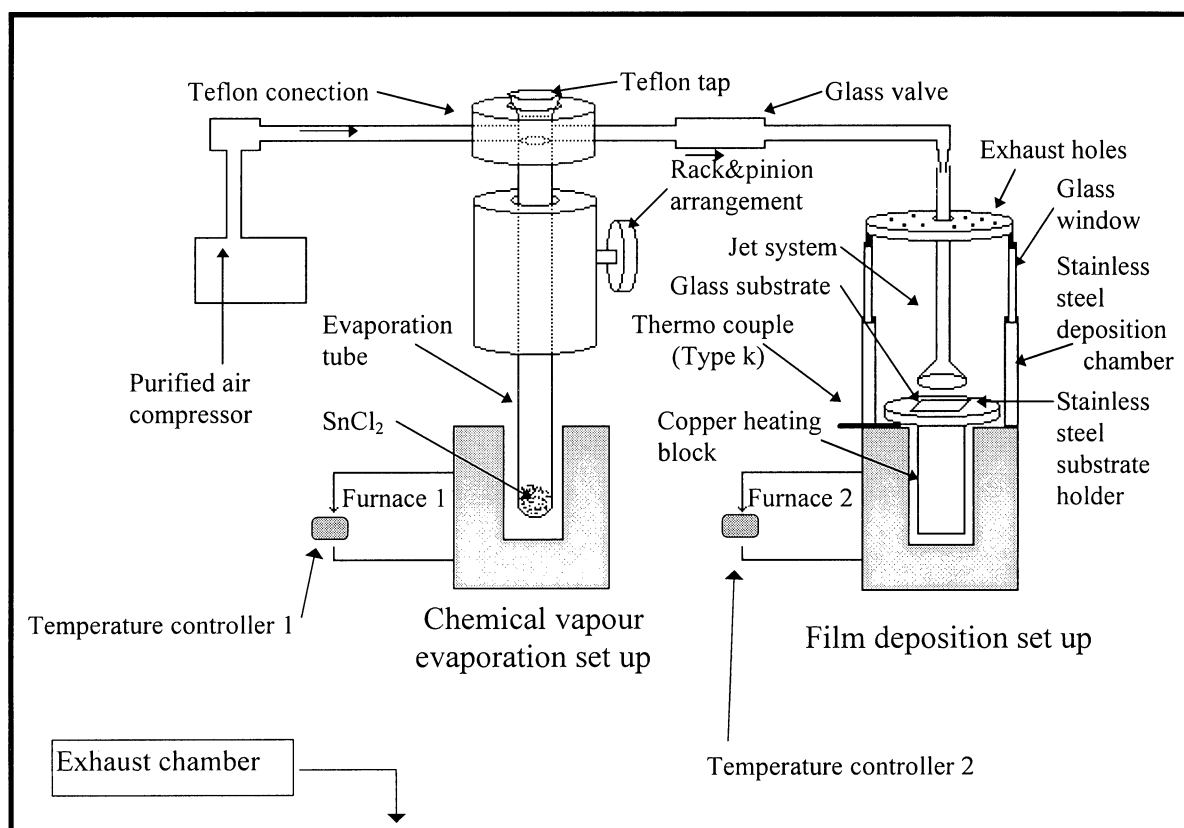
Caracterizou-se também diodos emissores de luz, com a estrutura sanduíche TO/PPV/Al e TO/PPV/PANI, sendo o PPV um polímero conjugado semiconductor . Com estes dispositivos concluiu-se que o TO pode ser utilizado em LEDs tanto como contato injetor de buracos como contato injetor de elétrons. O modelo de Fowler-Nordheim que vem sendo utilizado para explicar o processo de injeção de cargas nas interfaces ITO/Polímero, não é adequado para a determinação da altura de barreira existente na interface TO/PPV, pois o TO não se comporta como um metal. Fazendo uma analogia com estruturas MIS, foi possível interpretar qualitativamente o processo de injeção de elétrons e buracos na interface TO/PPV e concluir que a injeção de elétrons nesta interface é mais eficiente que a injeção de buracos.

## Apêndice A

### Sistema de Deposição de Filmes de Óxido de Estanho

Neste apêndice é descrito o processo e o sistema utilizados para a preparação das lâminas de vidro recobertas com Óxido de Estanho, utilizadas nos experimentos descritos na presente dissertação.

Para a produção de filmes finos de Óxido de Estanho, desenvolveu-se um sistema simples, com o qual tais filmes são obtidos por CVD (“Chemical Vapour Deposition”) reativo através da evaporação direta de Cloreto Estanhoso,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .



**Figura A.1. Sistema utilizado na produção de filmes finos de Óxido de Estanho.<sup>[47]</sup>**

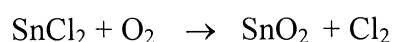
Deposição por Vapor Químico (CVD) é uma das técnicas mais importantes para produzir filmes finos de materiais semicondutores. Esta técnica envolve a reação de uma ou mais espécies reativas gasosas sobre uma superfície sólida. Sendo que as principais vantagens desta técnica são a simplicidade (os filmes podem ser produzidos em atmosfera ambiente), reprodutibilidade e baixo custo dos equipamentos utilizados.

Tal sistema, representado na Figura I.1, divide-se em duas unidades principais, a unidade de evaporação e a unidade de deposição. Na primeira,  $\text{SnCl}_2$  é fundido, em aproximadamente  $246^\circ\text{C}$ , e posteriormente evaporado.

O vapor químico é transportado até a unidade de deposição por um sistema de jato, composto por um compressor acoplado a unidade de evaporação, na taxa de 6.6 l/min. O jato de ar filtrado, conduz o vapor químico diretamente sobre substrato de vidro, previamente aquecido. O sistema permite o ajuste da distância entre a saída do vapor químico e o substrato. Esta distância é muito importante para o controle da uniformidade e homogeneidade dos filmes. Tal ajuste é possível porque a unidade de evaporação é móvel e o tubo onde se encontra o Cloreto Estanhoso se movimenta verticalmente.

O tubo por onde o vapor químico é transportado, possui um diâmetro maior entre a unidade de evaporação e a unidade de deposição para evitar que partículas e vapor condensado no próprio tubo, sejam arrastados para cima do filme.

A deposição dos filmes ocorre na superfície do substrato, de acordo com a seguinte reação química:



Este sistema de deposição se encontra dentro de uma capela, pois durante a deposição do filme ocorre a liberação de cloro em forma de gás.

A temperatura do substrato é medida por um termopar do tipo K através de um controlador de temperatura e tem-se utilizado Cloreto Estanhoso da Merck.

## Apêndice B

### Lista dos símbolos mais utilizados no presente trabalho

LEDs	Diodos Emissores de Luz
ITO	Óxido de Índio Estanho
TO	Óxido de Estanho
PPV	Poli <i>p</i> -fenileno vinileno
CVD	Deposição por Vapor Químico
$E_g$	Valor da banda proibida do semicondutor
HOMO	Orbital Molecular mais alto Ocupado
LUMO	Orbital Molecular mais baixo Desocupado
$\varphi$	Altura de Barreira
$\phi$	Função Trabalho
$\rho$	Resistividade
$\rho_f$	Resistividade de Filme

## Apêndice C

### Artigos Publicados

*Tin Oxide as a transparent electrode material for light-emitting diodes fabricated with poly(p-phenylene vinylene)*, I. A. Hümmelgen, Y. P. Yadava, L. S. Roman, A. C. Arias, M. R. Fernandes and F. C. Arias, *Bull. Mat. Res.*, **1996**, 19, 423.

*Time-dependent structural modifications in tin oxide under environmental conditions*, L. S. Roman, Y.P.Yadava, G.Denicoló, A. C. Arias and I. A. Hümmelgen, *J. Mater. Science: Mat. in Elect.* , **1996**, 7, 423.

### Em Processo de Publicação

*A conjugated polymer based voltage regulador device*, A. C. Arias, I. A. Hümmelgen, A. Meneguzzi and C. A. Ferreira, *Advanced Materials*, in press.

*Preparation and Characterization of transparent Conducting Tin Oxide Thin Films Electrodes by Chemical Vapour Deposition from Reactive Thermal Evaporation of SnCl<sub>2</sub>*, Y. P. Yadava, G.Denicoló, A. C. Arias, L. S. Roman and I. A. Hümmelgen, *Materials Chemistry and Physics*, in press

*Tin Oxide as a Cathode in Organic Light Emitting Diodes*, A. C. Arias and I. A. Hümmelgen, submetido para publicação na Advanced Materials.



## Referências Bibliográficas

- [1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang e A. J. Heeger. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 578 (1977).
- [2] C. K. Chiang, C. R. F. Jr, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa. *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1098 (1977).
- [3] G. Yu, K. Pakbaz e A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3422 (1994).
- [4] Alan J. Heeger e James Long Jr. *Optics & Photonics News*. August, 24 (1996).
- [5] Gang Yu, *Synthetic Metals*, **80**, 143 (1996).
- [6] Y. Yang e A. J. Heeger, *Nature* **372**, 344 (1994).
- [7] Francis Garnier, Ryad Hajladui, Abderrhim Yassar e Pratina Srivastava, *Science*, **265**, 1684 (1994).
- [8] L. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns e A. B. Holmes, *Nature*, **347**, 539 (1990).
- [9] D. Braum e A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1982 (1991).
- [10] G. Gustafson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colneri e A. J. Heeger, *Nature*, **357**, 477 (1992).
- [11] N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend e A. B. Holmes, *Nature*, **365**, 628 (1993).
- [12] M. Berggren, O. Inganäs, G. Gustafsson, J. Rasmusson, M. R. Andersson, T. Hjertberg e O. Wennerström, *Nature*, **372**, 444 (1994).
- [13] M. Herold, J. Gmeiner e M. Schwoerer, *Acta Polymer.*, **45**, 392 (1994).
- [14] M. Granstrom, M. Berggren e O. Inganäs, *Science*, **267**, 1479 (1995).
- [15] Y. Yang, E. Westerweele, C. Zhang e A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.*, **77**, 694 (1995).
- [16] Magnus Berggren, Olle Inganäs, Göran Gustafsson, Mats R. Andersson, Thomas Hjertberg e Olof Wennerström, *Synthetic Metals*, **71**, 2185 (1995).

- [17] M. Berggren, O.Inganäs, T. Granlund, S.Guo, Göran Gustafsson e M.R.Andersson, *Synthetic Metals*, **76**, 121 (1996).
- [18] Hümmelgen, I.A., Yadava,Y.P., Roman, L.S., Arias, A.C., Fernandes, M.R. e Nart, F.C., *Bull. Mat. Science*, **19**,423 (1996).
- [19] A.C. Fou, O.Onitsuka, M.Ferreira e M.F.Rubner, *J.Appl.Phys.*, **79**,7501(1996).
- [20] H.L.Wang, F.Huang, A.G.MacDiarmid, Y.Z.Wang, D.D.Gebler e A.J. Epstein, *Synthetic Metals*,**80**, 97 (1996).
- [21] P.L.Burn, A.B.Holmes, A.Kraft, D.D.C.Bradley, A.R.Brown, R.H.Friend e R.W.Gymer, *Nature*, **356**, 47(1992).
- [22] S.Tasch, C.Brandstätter, F. Meghdadi, G.Leising, G. Froyer, L.Athouel.*Adv.Mater.*,**9**,33(1997).
- [23] A.Bolognesi, G.Bajo, J.Paloheimo, T.Ostergard e H.Subb. *Adv.Mater.*,**9**, 121(1997).
- [24] A.Lux, A.B.Holmes, R.Arвинi, J.E.Davies, S.C. Moratti, J.Grüner, F.Cacialli, R.H.Friend. *Synthetic Metals*, **84**, 293(1997).
- [25]Granström, Magnus. Macromolecular Microstructures: Eletronic and Optical Properties from Chains to Blends. (Tese de Doutorado). Linköping (1996) .
- [26] S.A. Garter, M.Angelopoulos, S.Karg, P.J.Brock e J.C.Scott. *Appl. Phys. Lett.*,**70**, 2067(1997).
- [27] S.Karg, J.C. Scott, J.R.Salen e M.Angelopoulos. *Synthetic Metals*, **80**, 111 (1997).
- [28] J.J.M.Halls, C.A.Walsh, N.C. Greenham, E.A.Marseglia, R.H.Friend, S.C.Moratti e A.B.Holmes, *Nature*,**376**, 498(1995).
- [29] A.Köhler, H.F.Wittmann, R.H.Friend, M.S.Khan, J.Lewis, *Synthetic Metals*, **67**, 245(1994).
- [30] A.Köhler, H.F.Wittmann, R.H.Friend, M.S.Khan, J.Lewis, *Synthetic Metals*, **77**, 147(1996).
- [31] J.J.M.Halls, K.Pichler e R.H.Friend, *Appl. Phys.Lett.*, **68**, 3120 (1996).

- [32] N.Tessler, G.J.Denton e R.H.Friend, *Nature*, **382**, 695(1996).
- [33] P.W.M.Blom, M.J.M.Jong e J.J.M.Vleggaar , *Appl. Phys.Lett.*, **68**, 3308 (1996).
- [34] William R.Salaneck e Jean-Luc Brédas, *Adv. Mater.*,**8**, 48(1996).
- [35] H.Antoniadis, M.A.Abkowitz e B.R.Hsieh, *Appl. Phys.Lett.*, **65**, 2030 (1994).
- [36]I.D.Parker, *J.Appl.Phys.*,**75**, 1657 (1994).
- [37] I.A.Hümmelgen, L.S.Roman, F.C.Nart, L.O.Péres e E.L.de Sá, *Appl. Phys.Lett.*, **68**, 3194 (1996).
- [38] L.S.Roman , I.A.Hümmelgen, F.C.Nart, L.O.Péres e E.L.de Sá, *J. Chem.Phys.*, **105**, 10614(1996).
- [39] M.Koehler e I.A.Hümmelgen, *Appl. Phys.Lett.*, **70**, (1997), (no prelo).
- [40] R.H.Baughman, *Synthetic Metals*, **78** , 339 (1996).
- [41] D.Bradley e Bing Hsieh. *Organic Electronic Materials and Devices. MRS. Spring Meeting. Tutorial Program, San Francisco, CA,USA*, (1997).
- [42] Ching-Ian Chao, Kuen-Ru Chuang e Show-An Chen, *Appl. Phys.Lett.*, **69**, 2894 (1996).
- [43] J.C.Scott, J.H.Kaufman,P.J.Brock,R.DiPietro, J.Salem e J.A.Goitia, *J. Appl. Phys.*, **79**, 2745 (1996).
- [44] A.R.Schlatmann, D,Wilms Floet, A.Hilberer, F.Garten, P.J.M.Smulders, T.M.Klapwijk e G.Hadziiioannou, *Appl. Phys.Lett.*, **69**, 1764 (1996).
- [45] D.D.C.Bradley, *J.Phy.D: Appl.Phys.*, **20**, 1389 (1987).
- [46] D.A.dos Santos, C.Quattrocchi, R.H.Friend e J.L.Brédas, *J. Chem. Phys*,**100**, 3301(1994).
- [47] Y.P.Yadava, G.Denicoló, A.C.Arias, L.S.Roman, I.A.Hümmelgen, *Mat. Chem. Phys*, (1997), (no prelo).
- [48] L.S.Roman, Y.P.Yadava, G.Denicoló, A.C.Arias, I.A.Hümmelgen, *J Mat. Science: Mat. in Elet.*, **7**,423(1996).

- [49] T.Minami,H.Sonohara,T.Kakumu, S.Takata. *Thin Solid Films*.**270**, 37 (1995).
- [50] C.A.Pan e T.P.Ma . *Appl. Phys.Lett.*, **37**, 163 (1980).
- [51] E. Shanthi, V. Dutta, A. Banerjee e K.L. Chopra. *J Appl. Phys.* **51**, 6243(1980).
- [52] H.L.Hartnagel, A.L.Dawar, A.K.Jain e C.Jagadish. *Semiconducting Transparent Thin Films*. J.W.Arrowsmith Ltd, Bristol (1995).
- [53] Robertson J, *J.Phys.C:Solid State Phys.*, **12**, 4767(1979).
- [54] Munnix S. e Schmeits M., *Solid State Commun.*,**43**, 867(1982).
- [55] Jarzebski Z.M. e Marton J.P, *J.Eleetrochem.Soc.*, **123**,199c (1976).
- [56] Vicent C.A., *J.Eleetrochem.Soc.*,**119**, 515(1972).
- [57] Manificier J.C.,Szepessy L., Bresse J.F., Perotin M. e Stuck R. , *Mater. Res.Bull.*,**14**,163(1979).
- [58] Geurts J., Rau S., Richter W. e Schmitte F.J., *Thin Solid Films*,**121**, 217(1984).
- [59] R.Peirls, *Quantum Theory of Solids* ( Oxford University Press), 1955.
- [60] Altmann, Simon L. *Band Theory of Solids: an introduction from the point of view of symmetry*. Oxford (1991).
- [61] Sze, S.M. *Physics of Semiconductor Devicees* (Wiley, New York, 1981).
- [62] R.H.Fowler e L.Nordheim, *Proc. R..Soc. London Ser A*, 173(1928).
- [63] L. Solymar e D.Walsh, *Lectures on the Electrical Properties of Materials*. ( Oxford Science Publications), 1993.
- [64] Dalven, Richar. *Introduction to Applied Solid State Physics*. (Plenun Press, New York), 1981.
- [65] G.Bradshaw e A.J.Hughes.*Thin Solid Films*,**33**, L5 (1976) .
- [66] Roth, Siegmarr.*One Dimensional Metals: Physics and Materials Science*. New York,Basel, Cambridge, Tokyo: VCH. (1995).

- [67] Sung-Soon Park, J.D.Mackenzie. *Thin Solid Films*, **258**, 268(1995).
- [68] Lucimara Stolz Roman. *Investigação das Propriedades Elétricas do PPV ( Poli p-fenileno vinileno) e de interfaces PPV/Metal. (Dissertação de Mestrado).Curitiba (1995)*
- [69] B.R.Hsich, *Polymer Bull.* , **25**, 177(1991).
- [70] B.R.Hsich, H.Antoniadis, M.A. Abkowitz e M. Stolka. *Polymer Prepr.*, **33**,414 (1994).
- [71] Y.Yang e A..J.Heeger. *Appl. Phys. Lett.*, **64**,1245(1994).
- [72] J.R. de Lima, Resultados não publicados. Comunicação privada.
- [73] Fornari, C.C.M.Jr. *Estudo da obtenção da polianilina e derivados solúvel: aplicações na síntese de blendas e na metalização de polímeros termoplásticos.* (Dissertação de Mestrado), Porto Alegre, (1997).
- [74] Weast, Robert C. *CRC.Handbook of Chemistry and Physics.*( CRC Press), Boca Raton, Florida, USA,(1988).
- [75] Ryabova LA, Salun VS e Serbinov IA.. *Thin Solid Films* **92**, 327(1982).